

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Preparação e caracterização de nanomateriais para serem
utilizados como fotocatalizadores no tratamento de águas
contaminadas por medicamentos**

Tânia Cristina Antunes Frade

Mestrado em Química

Lisboa

2010

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Preparação e caracterização de nanomateriais para serem
utilizados como fotocatalizadores no tratamento de águas
contaminadas por medicamentos**

Tânia Cristina Antunes Frade

Dissertação orientada pela Doutora Anabela Boavida e

Prof. Doutora Isabel Pereira

Mestrado em Química

Lisboa

2010

*Aos **meus pais**, por todo o apoio e confiança em mim.*

*Ao **Rui** pela força, ajuda e carinho.*

O meu MUITO OBRIGADO!

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer às minhas orientadoras, Doutora Anabela Boavida e Professora Doutora Isabel Pereira, por toda a ajuda, paciência e dedicação com que me transmitiram conhecimentos que me vão acompanhar ao longo da minha vida, muito obrigado.

Ao projecto PTDC/CTM/64856/2006, financiado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, que possibilitou financeiramente o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Professora Inês Fonseca pela amabilidade por ter disponibilizado o equipamento que me permitiu completar este trabalho.

Ao Doutor Killian Lobato, pela ajuda com o equipamento no qual realizei os ensaios de fotoelectrodegradação.

À Professora Doutora Estrela Jorge pelo apoio dado na caracterização estrutural.

Queria também agradecer a todos os colegas de laboratório, pela companhia, ajuda e por terem tornado o trabalho laboratorial muito mais agradável.

Gostaria ainda de agradecer a todos os amigos especiais. Obrigado por terem estado sempre presentes e partilhado comigo os bons e os maus momentos.

Principalmente, gostaria de agradecer à minha família, em especial aos meus pais, as pessoas que tornaram possível a minha formação e que me deram um apoio incondicional em todas as decisões que já tomei na minha vida. Muito obrigado.

Por último, mas o mais importante, gostaria de agradecer ao Rui, por todo o apoio, amor, carinho, dedicação e paciência que teve nos momentos que mais precisei, e principalmente pela grande ajuda na realização deste trabalho, sem ele não teria sido possível. O meu Muito obrigado.

Resumo

Actualmente, existe uma grande preocupação ambiental devido à detecção de medicamentos em efluentes, nomeadamente, o Ibuprofeno. O método de fotoelectrodegradação tem despertado interesse científico no tratamento de efluentes, pois tem apresentado resultados favoráveis quando aplicado à eliminação de medicamentos persistentes no meio ambiente. Assim, o principal objectivo deste trabalho foi preparar materiais (nanocompósitos de Zn-TiO₂) passíveis de serem aplicados como fotonânodos na fotoelectrodegradação do Ibuprofeno.

Através da electrodeposição galvanostática pulsada, foram preparados electrodeósitos de nanocompósitos Zn-TiO₂, para os quais foram estudados dois parâmetros, o perfil de onda quadrada aplicado e a composição da solução electrolítica.

Para o perfil de onda quadrada verificou-se a influência da frequência de impulso (17 e 42 Hz). Constatou-se que para uma frequência de 42 Hz obtêm-se electrodeósitos mais cristalinos e com uma maior incorporação de partículas de TiO₂.

Em relação à composição da solução electrolítica estudou-se a influência do H₃BO₃ e da concentração de partículas de TiO₂ na electrodeposição do Zn-TiO₂. Verificou-se que a função do H₃BO₃ depende da natureza do substrato, e tanto o H₃BO₃ como as partículas de TiO₂ influenciam a estrutura e morfologia da matriz metálica, bem como a reacção da libertação de hidrogénio.

A conversão da matriz de Zn em ZnO foi obtida por oxidação térmica dos electrodeósitos Zn-TiO₂, a 450 °C, mediante a aplicação de diferentes perfis de aquecimento. Esta conversão foi bem sucedida devido ao baixo tamanho de cristalite da matriz metálica.

Os electrodepósitos, de Zn-TiO₂ modificados, foram usados com sucesso na fotoelectrodegradação do Ibuprofeno (IB), resultando numa taxa de remoção de IB, COD e TOC de 35 %, 44 % e 33 %, respectivamente.

Abstract

Nowadays, there is a major environmental concern due to the detection of drugs in wastewater, including ibuprofen. The photoelectrodegradation is focused on the scientific interest in wastewater treatment because it has shown successful results when applied to the elimination of persistent drugs in the environment. Thus, the main goal of this work was to prepare photoanode materials (nanocomposites) that can be applied in the photoelectrodegradation of ibuprofen.

Zn-TiO₂ electrodeposits were prepared by pulsed galvanostatic electrodeposition, where two process parameters were studied, the square wave profile and the composition of the electrolytic solution. For the square wave profile, the influence of pulse frequency was analyzed and the results show, that for a frequency of 42 Hz electrodeposits more crystalline and with a greater incorporation of TiO₂ particles were obtained. Concerning the composition of the electrolytic solution, the effect of H₃BO₃ and the TiO₂ particles concentration were studied. It was found that the role of H₃BO₃ depends on the nature of the substrate. Both H₃BO₃ and TiO₂ particles influence the structure and morphology of the metal matrix, and hydrogen reaction.

The conversion of the Zn matrix in ZnO were obtained by thermal oxidation at 450 °C of the Zn-TiO₂ electrodeposits, applying different heating profiles. This conversion was well succeeded due to the low crystallite size of the metal matrix.

The Zn-TiO₂ electrodeposits modified were used successful in the photoelectrodegradation of ibuprofen (IB), resulting in a removal rate of IB, COD and TOC of 35 %, 44 %, and 33 %, respectively.

Símbolos e Abreviaturas

ε	absortividade molar
A	absorvância
θ	ângulo de incidência
A	área do eléctrodo
Q	carga
k_m	coeficiente de transferência
λ	comprimento de onda
C	concentração
C_i	concentração inicial
C_f	concentração final
F	constante de Faraday
q_a	densidade de carga anódica
i	densidade de corrente
i_a	densidade de corrente anódica
i_c	densidade de corrente catódica
i_m	densidade de corrente média
$i_{p,c}$	densidade de corrente de pico catódico
$i_{p,a}$	densidade de corrente de pico anódico
i_{foto}	densidade de fotocorrente
d_{hkl}	distância interplanar
γ	<i>duty cycle</i>
f	frequência de impulso
E_g	hiato óptico (do inglês <i>band-gap</i>)
I	intensidade de corrente

I_{λ}	intensidade de corrente de inversão
B	largura à meia-altura
B_M	largura à meia-altura da amostra
B_S	largura à meia-altura do padrão
m	massa
$m_{\text{depósito}}$	massa de depósito
M	massa molar
n	número de electrões
n	ordem de difracção
E	potencial
E_c	potencial de cruzamento
E_f	potencial final
E_i	potencial inicial
E_{λ}	potencial de inversão
E_{\min}	potencial mínimo
E_{\max}	potencial máximo
$E_{p,a}$	potencial de pico anódico
$E_{p,c}$	potencial de pico catódico
l	percurso óptico
η	rendimento
R_u	resistência não compensada
D	tamanho de cristalite
t	tempo
t_a	tempo anódico
t_c	tempo catódico

t_{dep}	tempo de deposição
V	volume
$V_{\text{depósito}}$	volume de depósito
<i>AO7</i>	alaranjado de metilo (do inglês <i>Acid Orange 7</i>)
<i>TOC</i>	Carbono Orgânico Total (do inglês <i>Total Organic Carbon</i>)
<i>COD</i>	Carência Química de Oxigénio (do inglês <i>Chemical Oxygen Demand</i>)
<i>c.d.o.</i>	comprimento de onda
<i>XRD</i>	Difracção de Raios-X (do inglês <i>X-Ray Diffraction</i>)
<i>ICP-MS</i>	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivo Acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
<i>EDS</i>	Espectroscopia de Dispersão de Energias (do inglês <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
<i>IB</i>	Ibuprofeno
<i>SEM</i>	Microscopia Electrónica de Varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
<i>AFM</i>	Microscopia de Força Atómica (do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>)
<i>OM</i>	Microscopia Óptica (do inglês <i>Optical Microscopy</i>)
<i>ocp</i>	potencial em circuito aberto (do inglês <i>open circuit potential</i>)
<i>AOPs</i>	Processos Oxidativos Avançados (do inglês <i>Advanced Oxidative Processes</i>)
<i>sc</i>	semicondutor
<i>UV-Vis</i>	Ultra-Violeta – Visível (do inglês <i>Ultraviolet-Visible</i>)
<i>CV</i>	Voltametria Cíclica (do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i>)

Artigos Publicados

⇒ A. Gomes, I. Almeida, T. Frade, A. C. Tavares, “*Zn-TiO₂ and ZnNi-TiO₂ Nanocomposites Coatings: Corrosion Behaviour*”, *Mater. Sci. Forum* Vols. 636-637 (2010) pp. 1079-1083;

⇒ T. Frade, V. Bouzon, A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, “*Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO₂ nanocomposite films*”, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 204 (2010) pp. 3592-3598;

⇒ A. Gomes, T. Frade, M. I. da Silva Pereira, “*Studies on the Stability of Zn and Zn-TiO₂ Nanocomposite Coatings Prepared by Pulse Reverse Current*”, *ECS Transactions* Vol. 28 (2010) pp.13-23.

Comunicações

⇒ Participação no *59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2008*, Sevilha 7 a 11 de Setembro, com comunicação em poster, com o título “*Electrodeposited Zn-TiO₂ nanocomposites for wastewater treatment: preparation, characterization and stability*”;

⇒ Participação no *V International Materials Symposium MATERIAIS 2009 (XIV meeting of SPM – Sociedade Portuguesa de Materiais)*, 5 a 8 de Abril, IST – Lisboa, com

comunicação em poster, com o título "*Zn-TiO₂ and Zn-Ni-TiO₂ nanocomposite coatings: corrosion behaviour*";

⇒ Participação no *Nanocoatings 2010 – 2nd International Conference on Functional Nanocoatings*, Dresden, Alemanha, Março 28-31, com comunicação em poster, com o título "*Electrodeposition of Zn-TiO₂ nanocomposites*";

⇒ Participação no *217th ECS Meeting*, Vancouver, Canadá, Abril 25-30, **2010**, com comunicação em poster, com o título "*Studies on the stability of Zn and Zn-TiO₂ nanocomposite coatings prepared by pulse reverse current*";

⇒ Participação no *Congreso Nacional de Materiales – Zaragoza 2010*, de 23 a 25 de Junho, com comunicação em poster, com o título "*Desarrollo y Caracterización de Películas Nanocomposite de M-TiO₂ (M = Zn, Ni₅Zn₂₁) empleando Descargas Luminiscentes con Detección por Espectrometría de Emisión Óptica*".

Índice

<i>Dedicatória</i>	i
<i>Agradecimentos</i>	ii
<i>Resumo</i>	iii
<i>Abstract</i>	v
<i>Simbolos e Abreviaturas</i>	vi
<i>Artigos Publicados e Comunicações</i>	ix
<i>Índice de Figuras</i>	xv
<i>Índice de Tabelas</i>	xxii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Aspectos Ambientais dos Medicamentos	3
1.2. Processos de Tratamento de Efluentes	5
1.3. Electrodeposição de Nanocompósitos de Matriz Metálica	10
1.3.1. Mecanismo do Processo de Electrodeposição de Materiais Compósitos	10
1.3.2. Parâmetros do Processo de Electrodeposição de Materiais Compósitos	12
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL	14
2.1. Detalhes Experimentais	15
2.1.1. Reagentes	15
2.1.2. Células e Eléctrodos	16
2.1.3. Procedimento Experimental	19
2.2. Técnicas Experimentais	22
2.2.1. Técnicas Electroquímicas	22
2.2.1.1. Voltametria Cíclica (CV)	22
2.2.1.2. Potencial em Circuito Aberto (<i>ocp</i>)	25

2.2.2. Técnicas de Caracterização de Superfícies	25
2.2.2.1. Difracção de Raios-X (XRD)	25
2.2.2.2. Microscopia Óptica (OM)	27
2.2.2.3. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	28
2.2.2.4. Espectroscopia de Dispersão de Energias (EDS)	29
2.2.2.5. Microscopia de Força Atómica (AFM)	31
2.2.3. Métodos utilizados na análise de fotoelectrodegradação de poluentes orgânicos	32
2.2.3.1. Espectroscopia de UV-Vis	32
2.2.3.2. Carência Química de Oxigénio (COD)	33
2.2.3.3. Carbono Orgânico Total (TOC)	34
CAPÍTULO 3 – PREPARAÇÃO DE ELECTRODEPÓSITOS Zn-TiO ₂	35
3.1. Aspectos Gerais	36
3.2. Electrodeposição de Zn-TiO ₂	39
3.3. Efeito do perfil de onda aplicada	41
3.3.1. Condições Experimentais	41
3.3.2. Resultados Experimentais	42
3.3.2.1. Análise Gravimétrica	42
3.3.2.2. Microscopia Óptica (OM)	44
3.3.2.3. Difracção de Raios-X (XRD)	45
3.3.2.4. Microscopia Electrónica de Varrimento/Espectroscopia de Dispersão de Energias (SEM/EDS)	49
3.3.3. Conclusões	54
3.4. Efeito da composição da solução electrolítica	54
3.4.1. Condições Experimentais	54

3.4.2. Estudo Voltamétrico	56
3.4.2.1. Efeito do ácido bórico na electrodeposição do Zn	56
3.4.2.2. Efeito da concentração de partículas de TiO_2	68
3.4.3. Electrodeposição	71
3.4.3.1. Análise Gravimétrica	71
3.4.3.2. Microscopia Óptica (OM)	73
3.4.3.3. Difracção de Raios-X (XRD)	75
3.4.3.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	78
3.4.4. Conclusões	80
CAPÍTULO 4 – OXIDAÇÃO TÉRMICA DOS ELECTRODEPÓSITOS Zn- TiO_2	82
4.1. Introdução	83
4.2. Condições Experimentais	84
4.2.1. Electrodeposição	84
4.2.2. Oxidação Térmica dos Electrodepósitos	86
4.3. Resultados Experimentais	87
4.3.1. Caracterização Estrutural	87
4.3.2. Caracterização Morfológica	95
4.3.2.1. Microscopia Óptica (OM)	95
4.3.2.2. Microscopia Electrónica de Varrimento/Espectroscopia de Dispersão de Energias (SEM/EDS) e Microscopia de Força Atómica (AFM)	100
4.4. Conclusões	106
CAPÍTULO 5 – DEGRADAÇÃO ELECTROQUÍMICA FOTO-ASSISTIDA DO IBUPROFENO	107
5.1. Introdução	108

5.2.	Condições Experimentais	111
5.2.1.	Caracterização Electroquímica dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ modificados	111
5.2.2.	Estudo fotoelectroquímico dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ modificados	112
5.2.3.	Ensaio de Fotoelectrodegradação	113
5.2.3.1.	Fotoelectrodegradação do Corante AO7	113
5.2.3.2.	Fotoelectrodegradação do Ibuprofeno	113
5.3.	Resultados Experimentais	114
5.3.1.	Caracterização electroquímica dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ modificados	114
5.3.1.1.	Potencial em circuito aberto (<i>ocp</i>)	114
5.3.1.2.	Voltametria Cíclica (CV)	115
5.3.2.	Estudo fotoelectroquímico dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ modificados	116
5.3.2.1.	Fotoactividade dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ modificados	116
5.3.2.2.	Fotoelectroactividade dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ modificados	118
5.3.3.	Ensaio de Fotoelectrodegradação	120
5.3.3.1.	Fotoelectrodegradação do corante AO7	120
5.3.3.2.	Fotoelectrodegradação do Ibuprofeno	127
5.4.	Conclusões	133
CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS		134
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		137
CAPÍTULO 8 – ANEXOS		153

Índice de Figuras

Figura 1 – Fonte e destino dos compostos farmacêuticos no meio ambiente [A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, Anal. Bioanal. Chem. 387 (2007) 1225].....	3
Figura 2 – Medicamentos mais comuns no meio ambiente.	4
Figura 3 – Diagrama do processo fotoelectrocatalítico na formação de espécies oxidativas (baseado em ([M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Chem. Eng. J. 151 (2009) 10]).....	7
Figura 4 – Ilustração esquemática da incorporação das partículas numa matriz metálica, resultando num compósito M-Partícula [S. Licht, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry, Vol. 6, Wiley-VCH, Weinheim, 2002].....	11
Figura 5 – Célula electroquímica de três eléctrodos utilizada nos ensaios de electrodeposição.....	16
Figura 6 – Célula electroquímica de três eléctrodos utilizada nos estudos voltamétricos.	16
Figura 7 – Pré -tratamento químico e mecânico dos eléctrodos de trabalho utilizados nos ensaios de electrodeposição e estudos voltamétricos.	17
Figura 8 – Perfil representativo do tipo de onda quadrada aplicado na preparação dos electrodepósitos em estudo.....	20
Figura 9 – Esquema da montagem utilizada nos ensaios de fotoactividade de fotoelectroactividade dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ modificados. 1) Célula electrolítica; 2) eléctrodo de trabalho; 3) eléctrodo secundário; 4) eléctrodo de referência; 5) lente focal; 6) chopper; 7) controlador do chopper; 8) monocromador; 9) lâmpada de mercúrio; 10) lock-in; 11) multímetro; 12) potenciostato; 13) registador; 14) gaiola de Faraday. Volume de solução foi de 100 mL.....	21
Figura 10 – Variação do potencial aplicado com o tempo na voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial E _i , o potencial final E _f , e os potenciais máximo E _{max} , o mínimo E _{min} . A velocidade de varrimento é dada por $ dE/dt = v$ [A. M. O. Brett, C. M. A. Brett, Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications, Oxford University Press, New York, 1994].	22
Figura 11 – Voltamograma cíclico de uma reacção de oxidação-redução para um sistema reversível [A. M. O. Brett, C. M. A. Brett, Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications, Oxford University Press, New York, 1994].	23

Figura 12 – Voltamograma cíclico obtido para o eléctrodo de aço em 0.06 mol.dm^{-3} $\text{ZnSO}_4 + 1.2 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ MgSO}_4$, no intervalo de potencial de -0.4 a 1.2 V . Velocidade de varrimento 10 mV.s^{-1} [A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, <i>Electrochim. Acta</i> 52 (2006) 863].	24
Figura 13 – Ilustração das interferências construtivas (à esquerda) e destrutivas (à direita).	25
Figura 14 – Funcionamento da técnica de AFM.	32
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos para o eléctrodo de aço de área 0.8 cm^2 , em $\text{MgSO}_4 0.2 \text{ mol.dm}^{-3} + \text{H}_3\text{BO}_3 0.15 \text{ mol.dm}^{-3}$ (-) e $\text{ZnSO}_4 0.1 \text{ mol.dm}^{-3} + \text{MgSO}_4 0.2 \text{ mol.dm}^{-3} + \text{H}_3\text{BO}_3 0.15 \text{ mol.dm}^{-3}$ (-) a pH 4. Velocidade de varrimento de 10 mV.s^{-1} . (b) Ampliação do voltamograma cíclico na presença de iões Zn^{2+} na região de potencial de -1.10 V a -1.30 V vs Ag/AgCl.	36
Figura 16 – (a) Voltamogramas cíclicos para o eléctrodo de aço de área 0.8 cm^2 , em $\text{ZnSO}_4 0.1 \text{ mol.dm}^{-3} + \text{MgSO}_4 0.2 \text{ mol.dm}^{-3} + \text{H}_3\text{BO}_3 0.15 \text{ mol.dm}^{-3}$, a pH 4. Velocidade de varrimento de 10 mV.s^{-1} . (b) Ampliação dos voltamogramas cíclicos na região de potencial de -1.10 V e -1.30 V vs Ag/AgCl.	38
Figura 17 – Imagens de OM dos electrodeósitos preparados aplicando o perfil de onda quadrada com $f = 42 \text{ Hz}$: (a1) Zn, (a2) Zn-TiO ₂ ; e $f = 17 \text{ Hz}$: (b1) Zn, (b2) Zn-TiO ₂ .	44
Figura 18 – Difractogramas dos electrodeósitos obtidos com o perfil de onda quadrada 1: (a) Zn, (b1) Zn-TiO ₂ e (b2) ampliação do intervalo de 2θ entre 23° e 30° ; e para o perfil de onda quadrada 2: (c) Zn, (d1) Zn-TiO ₂ e (d2) ampliação do intervalo de 2θ entre 23° e 30° .	46
Figura 19 – Efeito da frequência de impulso no tamanho de cristalite da matriz metálica.	48
Figura 20 – Imagens de SEM dos electrodeósitos de Zn preparados aplicando: (a) perfil com $f = 42 \text{ Hz}$ e (b) perfil com $f = 17 \text{ Hz}$.	50
Figura 21 – Imagens de SEM dos nanocompósitos de Zn-TiO ₂ preparados aplicando: (a) perfil com $f = 42 \text{ Hz}$ e (b) perfil com $f = 17 \text{ Hz}$.	50
Figura 22 – Valores das percentagens atómicas dos elementos, detectados através da análise de EDS em área, para os nanocompósitos de Zn-TiO ₂ preparados aplicando perfis de onda quadrada com (a) $f = 42 \text{ Hz}$ e (b) $f = 17 \text{ Hz}$.	52

Figura 23 – Valores das percentagens atômicas dos elementos, detectados através da análise de EDS pontual, para os nanocompósitos de Zn-TiO ₂ preparados aplicando perfis de onda quadrada com (a) $f = 42$ Hz e (b) $f = 17$ Hz.	53
Figura 24 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eléctrodo de aço, nas soluções 1 a 5, a pH 4. Intervalo de potencial de 0 a -1.4 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varrimento de 10 mV.s ⁻¹	56
Figura 25 – Voltamogramas cíclicos para o eléctrodo de aço em 0.1 mol.dm ⁻³ ZnSO ₄ + 0.2 mol.dm ⁻³ MgSO ₄ , a pH 4, mostrando o efeito de E_{λ} : -1.60, -1.70, -1.80 e -1.90 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varrimento de 10 mV.s ⁻¹ . Os voltamogramas foram obtidos sem compensação da queda óhmica.....	58
Figura 26 – Voltamogramas cíclicos do sistema 0.1 mol.dm ⁻³ ZnSO ₄ + 0.2 mol.dm ⁻³ MgSO ₄ para os substratos de: a) Ti e b) Carbono Vítreo, a pH 4. Os potenciais E_{λ} aplicados foram -1.6, -1.7, -1.8 e -1.9 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varrimento de 10 mV.s ⁻¹ . Os voltamogramas foram obtidos sem compensação da queda óhmica.	61
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eléctrodo de aço, nas soluções 6 a 10. Intervalo de potencial de 0 a -1.7 V vs Ag/AgCl, a pH 4. Velocidade de varrimento de 10 mV.s ⁻¹ . Ampliação: comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença de 0.20 mol.dm ⁻³ de H ₃ BO ₃	63
Figura 28 – Voltamogramas cíclicos dos substratos de a) Ti e b) Carbono Vítreo, para as soluções 6 a 10, a pH 4. O intervalo de potencial aplicado de 0 a -1.7 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varrimento de 10 mV.s ⁻¹	67
Figura 29 – Voltamogramas lineares para os substratos de aço, Ti e carbono vítreo, das soluções com concentração de H ₃ BO ₃ de: a) 0.00 mol.dm ⁻³ , b) 0.10 mol.dm ⁻³ e c) 0.20 mol.dm ⁻³ , a pH 4 e sob agitação. Intervalo de potencial de 0 a -1.7 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varrimento de 2 mV.s ⁻¹	70
Figura 30 – Imagens de OM dos electrodeósitos de Zn obtidos, no substrato de aço, para os sistemas a) 1 (0.05 mol.dm ⁻³ H ₃ BO ₃), b) 2 (0.10 mol.dm ⁻³ H ₃ BO ₃), c) 3 (0.15 mol.dm ⁻³ H ₃ BO ₃) e d) 4 (0.20 mol.dm ⁻³ H ₃ BO ₃), preparados aplicando o perfil de onda quadrada com a f de 42 Hz.....	73
Figura 31 – Imagens de OM dos electrodeósitos de Zn-TiO ₂ obtidos, para o substrato de aço, para os sistemas a) 1 (0.05 mol.dm ⁻³ H ₃ BO ₃), b) 2 (0.10 mol.dm ⁻³ H ₃ BO ₃) e c) 3	

(0.15 mol.dm ⁻³ H ₃ BO ₃), preparados aplicando o perfil de onda quadrada com a <i>f</i> de 42 Hz.	75
Figura 32 - Difractogramas dos electrodepósitos de 1) Zn e 2) Zn-TiO ₂ , nos sistemas com concentrações de H ₃ BO ₃ : a) 0.05 mol.dm ⁻³ , b) 0.10 mol.dm ⁻³ e c) 0.15 mol.dm ⁻³	76
Figura 33 - Imagens de SEM dos electrodepósitos de Zn, preparados nas seguintes concentrações de H ₃ BO ₃ : a) 0.05 mol.dm ⁻³ , b) 0.10 mol.dm ⁻³ e c) 0.15 mol.dm ⁻³ . * As imagens superiores foram adquiridas em plano inclinado.	78
Figura 34 - Imagens de SEM dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ , preparados nas seguintes concentrações de H ₃ BO ₃ : a) 0.05 mol.dm ⁻³ , b) 0.10 mol.dm ⁻³ e c) 0.15 mol.dm ⁻³ . *As imagens superiores foram adquiridas em plano inclinado.	79
Figura 35 - Difractogramas dos electrodepósitos de Zn em substrato de aço, antes do aquecimento (a) e depois de aquecidos segundo os perfis de temperatura 1 (b), 2 (c), 3 (d) e 4 (e).	88
Figura 36 - Difractogramas dos electrodepósitos de Zn em substrato de titânio, antes do aquecimento (a) e depois de aquecidos segundo os perfis de temperatura 1 (b), 2 (c), 3 (d) e 4 (e).	89
Figura 37 - Difractogramas dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ em substrato de aço, antes do aquecimento (a) e depois de aquecidos segundo os perfis de temperatura 1 (b), 2 (c), 3 (d) e 4 (e). *Corresponde aos planos de difracção do FeZn ₄	92
Figura 38 - Difractogramas dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ em substrato de titânio, antes do aquecimento (a) e depois de aquecidos segundo os perfis de temperatura 1 (b), 2 (c), 3 (d) e 4 (e). *Corresponde aos planos de difracção do TiZn ₃	93
Figura 39 - Imagens de OM dos electrodepósitos de Zn em substrato de aço, depois de aquecidos no perfil a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4.	95
Figura 40 - Imagens de OM dos electrodepósitos de Zn em substrato de titânio, depois de aquecidos no perfil a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4.	96
Figura 41 - Imagens de OM dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ em substrato de aço, depois de aquecidos no perfil a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4.	98
Figura 42 - Imagens de OM dos electrodepósitos de Zn-TiO ₂ em substrato de titânio, depois de aquecidos no perfil a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4.	98

Figura 43 – a) Imagens de SEM de um electrodeposição de Zn modificado, em substrato de aço; b) Valores das percentagens atômicas dos elementos detectados através da análise de EDS da região limitada a tracejado e o respectivo espectro; c) Imagem de AFM de um electrodeposição de Zn modificado em substrato de aço.....	101
Figura 44 – a) Imagens de SEM de um electrodeposição de Zn modificado, em substrato de titânio; b) Valores das percentagens atômicas e de massa dos elementos detectados através da análise de EDS da região limitada a tracejado e o respectivo espectro; c) Imagem de AFM de um electrodeposição de Zn modificado em substrato de titânio....	102
Figura 45 – a) Imagens de SEM de um electrodeposição de Zn-TiO ₂ modificado, em substrato de aço; b) Valores das percentagens atômicas e de massa dos elementos detectados através da análise de EDS da região limitada a tracejado e o respectivo espectro; c) Imagem de AFM de um electrodeposição de Zn-TiO ₂ modificado em substrato de aço.....	104
Figura 46 – a) Imagens de SEM de um electrodeposição de Zn-TiO ₂ modificado, em substrato de titânio; b) Valores das percentagens atômicas e de massa dos elementos detectados através da análise de EDS da região limitada a tracejado e o respectivo espectro; c) Imagem de AFM de um electrodeposição de Zn-TiO ₂ modificado em substrato de titânio.....	105
Figura 47 – Possíveis vias do metabolismo oxidativo do Ibuprofeno no corpo humano [H.-R. Buser, T. Poiger, M. D. Müller, <i>Environ. Sci. Technol.</i> 33 (1999) 2529].	108
Figura 48 – Espectro de absorção de UV-Vis característico do Ibuprofeno [A. Gârlea, M. I. Popa, V. Pohoata, V. Melnig, <i>Roman. J. Biophys.</i> 17 (2007) 157].	109
Figura 49 – Estrutura química do corante alaranjado de metilo (AO7).	109
Figura 50 – Espectro de absorção de UV-Vis característico do corante AO7 [Tese do Rui, 2008].....	110
Figura 51 – Diagrama ilustrativo do princípio da separação de carga e actividade fotocatalítica de um composto de ZnO-TiO ₂ [R. Liu, H. Ye, X. Xiong, H. Liu, <i>Mater. Chem. Phys.</i> 121 (2010) 432].	110
Figura 52 – Variação do potencial em circuito aberto (<i>ocp</i>) durante 24 h de um electrodeposição de Zn-TiO ₂ modificado, em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ a 0.035 mol.dm ⁻³	114

Figura 53 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de Zn-TiO ₂ modificado, na ausência e presença de 5 ppm de corante AO7. A velocidade de varrimento foi 20 mV.s ⁻¹	115
Figura 54 – Valores de eficiência para o intervalo de c.d.o. de 300 a 400 nm, de um electrodepósito de Zn-TiO ₂ modificado.	117
Figura 55 – Fotovoltamogramas dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO ₂ modificados, no intervalo de potencial -0.15 a 1.20 V vs Ag/AgCl, em 0.035 mol.dm ⁻³ de Na ₂ SO ₄ . Velocidade de varrimento de 2 mV.s ⁻¹ e frequência da iluminação de 0.1 Hz.	118
Figura 56 – Fotovoltamogramas obtidos para o Zn-TiO ₂ modificado, no intervalo de potencial -0.15 a 1.20 V vs Ag/AgCl, em 0.035 mol.dm ⁻³ de Na ₂ SO ₄ , na ausência e na presença de 5 ppm de corante AO7. Velocidade de varrimento de 2 mV.s ⁻¹ e frequência da iluminação de 0.1 Hz.	119
Figura 57 – Evolução dos espectros de UV-Vis com o tempo de irradiação para uma solução de 5 ppm de AO7 em 0.035 mol.dm ⁻³ de Na ₂ SO ₄ , para um potencial aplicado de 0.8 V vs Ag/AgCl. a) λ = 365 nm e b) luz branca.	120
Figura 58 – Evolução dos espectros de UV-Vis com o tempo de irradiação para uma solução inicial de 5 ppm de AO7 em 0.035 mol.dm ⁻³ de Na ₂ SO ₄ , para um potencial aplicado de 1.0 V vs Ag/AgCl e irradiação de luz branca.	121
Figura 59 – Variação da concentração do corante AO7 em função do tempo, para a fotoelectrodegradação realizada ao potencial de 1.0 V vs Ag/AgCl e sob irradiação com luz branca.	122
Figura 60 – Variação da percentagem de remoção de cor de uma solução de 5 ppm de corante AO7 ao longo do tempo de fotoelectrodegradação.	123
Figura 61 – Difractogramas de um electrodepósito de Zn-TiO ₂ modificado utilizado nos ensaios de fotoelectrodegradação. a) antes de utilização em fotoelectrodegradação; b) após ensaio de fotoelectrodegradação a 0.8 V e sob incidência de luz a 365 nm, durante 2 h; c) após ensaio de fotoelectrodegradação a 0.8 V e sob incidência de luz branca, durante 2 h.	124
Figura 62 – Difractogramas de um electrodepósito de Zn-TiO ₂ modificado utilizado no ensaio de fotoelectrodegradação a 1.0 V vs Ag/AgCl e sob incidência de luz branca. a) antes e b) após ensaio de fotoelectrodegradação durante 2 h.	125
Figura 63 – Imagens de OM do electrodepósito de Zn-TiO ₂ modificado após os ensaios de fotoelectrodegradação do corante AO7: a) 0.8 V vs Ag/AgCl e irradiação com luz λ	

= 365 nm; b) 0.8 V vs Ag/AgCl e irradiação com luz branca. c) imagem de SEM do electrodeposição de Zn-TiO ₂ modificado após o ensaio de fotoelectrodegradação do corante AO7 aplicando 0.8 V vs Ag/AgCl e irradiação de luz branca.....	126
Figura 64 - a) Imagem de OM e b) imagem de SEM do electrodeposição de Zn-TiO ₂ modificado após o ensaio de fotoelectrodegradação do corante AO7 aplicando 1.0 V vs Ag/AgCl e irradiação com luz branca.	127
Figura 65 - Evolução dos espectros de UV-Vis com o tempo de irradiação para uma solução inicial de 50 ppm de IB em 0.035 mol.dm ⁻³ de Na ₂ SO ₄ , para um potencial aplicado de 1.0 V vs Ag/AgCl e irradiação de luz branca.	128
Figura 66 - Esquema da formação de um possível intermediário da fotoelectrodegradação do IB [L. Ciriaco, C. Anjo, J. Correia, M. J. Pacheco, A. Lopes, <i>Electrochim. Acta</i> 54 (2009) 1464].....	129
Figura 67 - Variação da concentração do IB em função do tempo, para um ensaio de fotoelectrodegradação usando como potencial aplicado 1.0 V e irradiação com luz branca.	130
Figura 68 - Variação da percentagem de remoção de IB de uma solução de 50 ppm de Ibu ao longo do tempo do ensaio de fotoelectrodegradação.....	131
Figura 69 - Variação da razão de remoção com o tempo de COD e TOC para a fotoelectrodegradação do IB.	131
Figura 70 - Difractogramas de um electrodeposição de Zn-TiO ₂ modificado utilizado no ensaio de fotoelectrodegradação a 1.0 V vs Ag/AgCl e sob irradiação com luz branca. a) antes e b) após ensaio de fotoelectrodegradação durante 3 h.	132
Figura 71 - a) Imagem de OM e b) imagem de SEM do electrodeposição de Zn-TiO ₂ modificado após o ensaio de fotoelectrodegradação do Ibu aplicando 1.0 V vs Ag/AgCl e irradiação com luz branca.	133

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Descrição dos reagentes utilizados e respectivos ensaios experimentais.....	15
Tabela 2 – Valores das variáveis características das ondas quadradas aplicadas.....	42
Tabela 3 – Valores de massa, espessura para os electrodepósitos preparados aplicando dois tipos de onda quadrada e rendimento ao processo de electrodeposição.....	43
Tabela 4 – Composição das soluções electrolíticas estudadas. Todas as soluções continham $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mol.dm^{-3}	55
Tabela 5 – Valores de densidade de carga anódica do sistema $0.1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4 + 0.2 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ MgSO}_4$, para os substratos de aço, Ti e carbono vítreo, nos diferentes valores de E_λ . * Valor a desprezar.....	62
Tabela 6 – Valores de massa de depósito, espessura e rendimento obtidos para os electrodepósitos preparados em soluções com diferentes concentrações de H_3BO_3 . 1) $0.05 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$; 2) $0.10 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$; 3) $0.15 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$; 4) $0.20 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$. * Não foi possível obter electrodepósito. A concentração de TiO_2 utilizada foi 10 g.dm^{-3}	72
Tabela 7 – Valores de rampas e patamares de temperatura dos perfis de temperatura aplicados na oxidação dos electrodepósitos de Zn e Zn- TiO_2 (ilustração dos perfis no Anexo B).....	86

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Uma das principais preocupações mundiais, que se tem vindo a agravar com o passar dos anos, é a poluição ambiental devido ao aumento da actividade industrial, que é um dos factores que mais contribuí para a deterioração do meio ambiente. Nos últimos anos, tem se investigado possíveis métodos que permitam minimizar o impacto ambiental provocado pelas descargas industriais no meio hídrico, de modo a garantir a qualidade da água para consumo humano e nos ecossistemas aquáticos. A incapacidade dos ecossistemas em reporem o equilíbrio, perturbado pela acção do Homem, levou ao desenvolvimento de processos que permitam a redução de emissões poluentes, que na maioria das vezes, vão facilitar a acção reparadora da Natureza. As estratégias utilizadas para a protecção do meio ambiente geralmente incluem o desenvolvimento de processos industriais sofisticados, que permitam minimizar os efeitos nocivos e que sejam eficazes no tratamento de efluentes. Assim, a procura de processos que sejam eficientes, económicos e ecologicamente conscientes é, actualmente, um dos principais objectivos da investigação científica.

O processo de fotoelectrocatalise tem sido alvo de estudos científicos, uma vez que a sua aplicação tem apresentado resultados satisfatórios na eliminação de medicamentos que surgem em águas residuais e que são persistentes após o tratamento dos efluentes.

Um dos medicamentos que mais se tem detectado em efluentes é o anti-inflamatório Ibuprofeno, que é um dos medicamentos mais produzido e prescrito mundialmente.

Assim, um dos principais objectivos deste trabalho foi preparar materiais susceptíveis de serem aplicados na fotoelectrodegradação do Ibuprofeno, uma vez que poucos estudos se têm sido realizados.

1.1. Aspectos Ambientais dos Medicamentos

Nos últimos anos a ocorrência, no meio ambiente e na água potável, de medicamentos, seus metabolitos e produtos transformados, tem se tornado num motivo de grande preocupação mundial, uma vez que para além de poderem ter efeitos adversos nos seres vivos, nomeadamente resistência bacteriana [1], perturbações no sistema endócrino de organismos humanos e animais [2,3], doenças como cancro de mama, testicular, próstata, ovários e redução de fertilidade masculina [4-6], são constantemente enviadas para o meio ambiente através do uso excessivo na medicina humana e veterinária [7-9]. O modo como estes compostos podem surgir no ambiente encontra-se ilustrado na Figura 1.

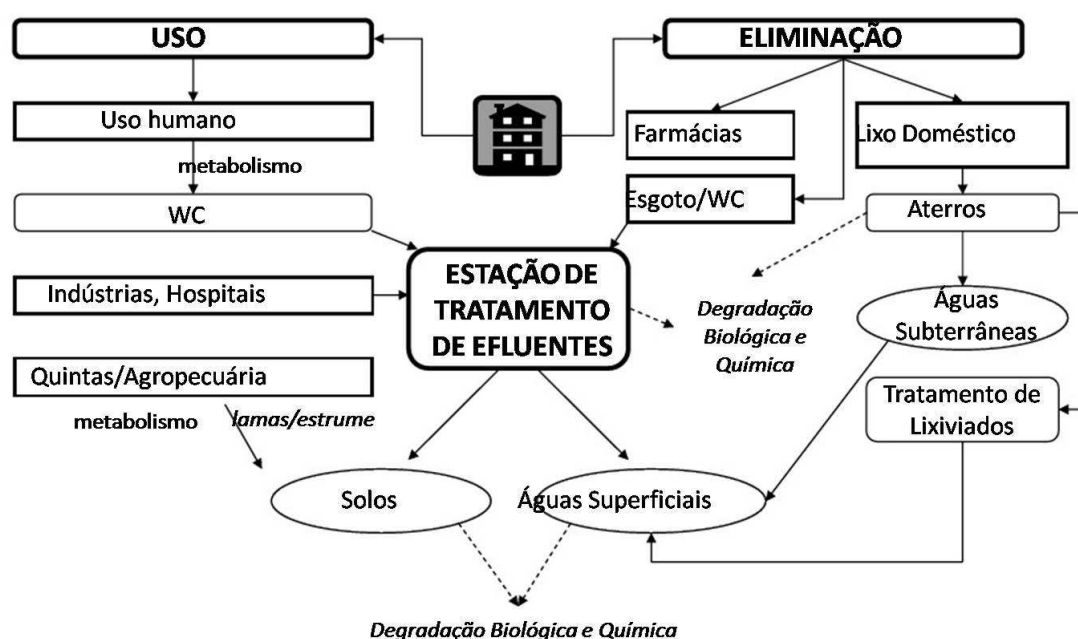


Figura 1 – Fonte e destino dos compostos farmacêuticos no meio ambiente [9].

A possível poluição do meio aquático e terrestre pode ser atribuída a diferentes fontes tais como unidades de produção, eliminação directa dos medicamentos no lixo doméstico, por excreção depois do seu uso em tratamentos humanos e pecuária nos campos agrícolas [10-14].

Estudos revelaram que vários medicamentos parecem ser persistentes no meio ambiente e não são totalmente removidos nas estações de tratamento de efluentes, surgindo conseqüentemente nas águas superficiais em várias partes do mundo, como Alemanha, Brasil, Canadá, Holanda, Inglaterra, Itália, Suécia, Estados Unidos, Reino Unido e Portugal [15–20]. Alguns dos medicamentos que se encontram frequentemente nas águas superficiais e nos solos estão representados na Figura 2 [9].

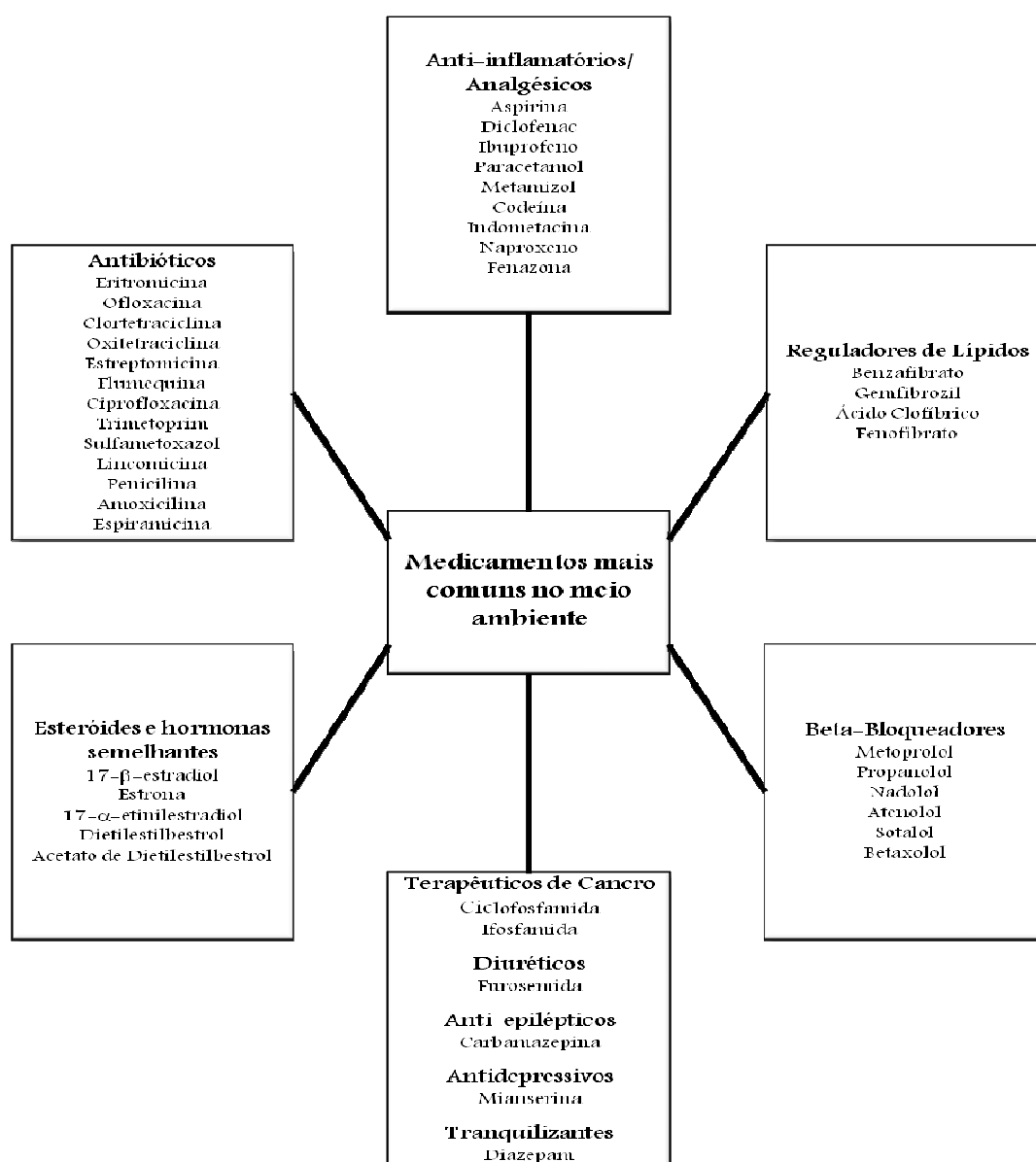


Figura 2 – Medicamentos mais comuns no meio ambiente.

Kolpin et al. [21] detectaram antibióticos como o oxitetraciclina, sulfametazina, ciprofloxacina, trimetoprim, entre outros, em amostras de águas superficiais nos Estados Unidos. Em águas residuais do Canadá, Rogers et al. [22] detectou a presença dos anti-inflamatórios ibuprofeno e naproxeno. Também foram detectados esteróides naturais e sintéticos em esgotos domésticos e águas residuais na Alemanha, Brasil e Canadá [23]. Todos estes estudos revelaram que estes contaminantes estão presentes em concentrações da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} [24]. Apesar destes valores serem baixos, é de salientar que a taxa de descarga nos efluentes é bastante superior à sua taxa de transformação.

Uma vez que os tratamentos de efluentes por vezes não são suficientes para eliminar estes poluentes de fontes de água potável e de águas residuais, há uma necessidade de criar tecnologias de tratamento avançadas para de alguma forma remover estes compostos do meio aquático [10,25–27].

1.2. Processos de Tratamento de Efluentes

No tratamento de efluentes é necessário ter em conta a composição específica de determinados compostos que requerem metodologias próprias para a sua eliminação. Para tal, por vezes é necessário combinar vários processos de tratamento de águas potável e residual [28], nomeadamente, degradação biológica anaeróbica e/ou aeróbica, oxidação química, precipitação-coagulação, adsorção de carbono activado, foto-oxidação e uso de membranas [29–31].

Os processos biológicos são muitas vezes utilizados no tratamento de poluentes orgânicos uma vez que apresentam baixo custo e é possível aplicá-los a grandes caudais [32]. No entanto, revelaram ser ineficazes na oxidação de alguns poluentes devido à capacidade limitada de certos microorganismos para degradarem alguns

compostos, uma vez que variações de pH ou de concentração pode inibir ou paralisar o processo de metabolização [33].

Considerando estas limitações, houve necessidade de escolher processos físico-químicos para o pós-tratamento biológico dos efluentes. Infelizmente, muitos destes processos complementares não são bem sucedidos, como é o caso do *air stripping* [34], da troca iónica [35], dos processos de membranas [37] ou da precipitação química [37], devido à formação de uma nova fase contendo novas espécies química poluentes.

Actualmente, os denominados Processos Oxidativos Avançados (AOPs) são os processos mais promissores no tratamento de efluentes, uma vez que demonstraram ser eficazes na degradação de contaminantes orgânicos em águas e solos, sendo possível uma degradação quase total dos compostos [38]. Os AOPs utilizam o radical hidroxilo (HO^{\bullet}), que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes num tempo relativamente reduzido. Recentemente, muitos processos de produção do radical hidroxilo têm sido estudados, mas de um modo geral, envolvem a oxidação química (ozono [8], peróxido de hidrogénio [39], reagente de Fenton [40]), electroquímica [41], fotocatalítica [42,43] e/ou fotoelectrocatalítica [44,45].

Os AOPs que utilizam a oxidação fotocatalítica, na produção do radical hidroxilo, têm apresentado óptimos resultados na degradação de compostos orgânicos persistentes. Contudo, quando se tenta a implementação à escala industrial, este processo apresenta alguns problemas relativos ao uso da luz ultravioleta, o que encarece muito o tratamento [46]. De forma a combater esta desvantagem, os investigadores têm apontado para o emprego de processos combinados, fazendo uso das vantagens de diferentes métodos.

Os processos de oxidação fotoelectrocatalítica têm sido uma grande aposta por parte dos investigadores, pois demonstram ser eficientes, económicos e “amigos” do ambiente em várias áreas de aplicação industrial [47], incluindo a mineralização de poluentes orgânicos [48–50], purificação de água [51] e ar [52], assim como na produção de combustíveis [53,54] e electricidade [55].

Processo fotoelectrocatalítico de degradação de medicamentos

O uso de processos fotoelectrocatalíticos começou nos anos 60 como o investigador Akira Fujishima, que investigou a fotoelectrólise da água, usando um eléctrodo semiconductor do tipo-n de cristal único de TiO_2 (rutilo). Este material apresenta um valor de hiato óptico (energia necessária para um electrão passar da banda de valência para a banda de condução, E_g), suficientemente positivo para oxidar a água a oxigénio [56]. Mais tarde, este método foi utilizado na conversão de energia solar [57] e posteriormente na área ambiental [58].

A Figura 3 representa esquematicamente o processo de oxidação fotoelectrocatalítica.

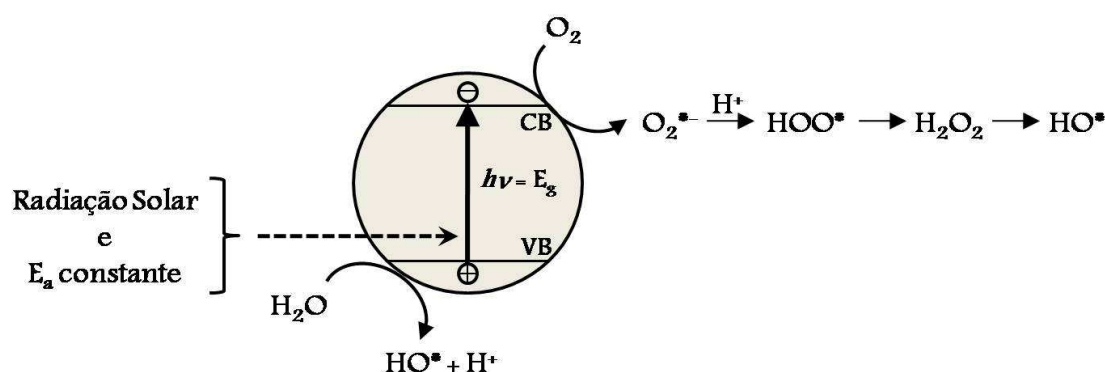
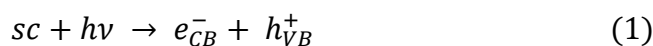


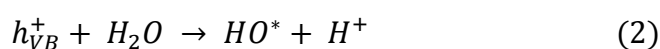
Figura 3 – Diagrama do processo fotoelectrocatalítico na formação de espécies oxidativas (baseado em ([59]).

Os processos fotoelectrocatalíticos têm o mesmo princípio de funcionamento que os fotocatalíticos. Ambos necessitam de um material semiconductor (geralmente do tipo-n) que permita a transferência de electrões durante o processo. Num processo

fotocatalítico quando o semiconductor (sc) é irradiado por fótons suficientemente energéticos ($h\nu \geq E_g$) ocorre a passagem de electrões da banda de valência para a banda de condução (e_{CB}^-), criando lacunas carregadas positivamente ($h\nu_B^+$) na banda de valência, tal como se encontra representado na eq. 1 [60–62].



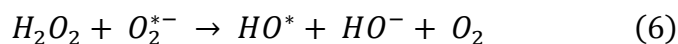
Os compostos orgânicos podem desta forma ser oxidados pela lacuna ou pelo radical hidroxilo formado através da reacção heterogénea entre a lacuna foto-gerada e a água adsorvida à superfície do semiconductor [63]:



O electrão foto-injectado ao reagir com o O_2 , produz um anião radical superóxido, como sugere a eq. 3 [59]:



Mais radicais HO^* se poderão formar através das seguintes reacções [64]:



A maior perda na eficiência do processo fotocatalítico prende-se com a recombinação dos electrões foto-injectados para a banda de valência com as lacunas que não tenham reagido ou com os radicais hidroxilo adsorvidos [65]:



A tecnologia electroquímica acoplada à fotoquímica irá promover uma maior eficiência no tratamento de efluentes através da fotoelectrocatalise, pois ao aplicar-se quer uma densidade de corrente quer um potencial anódico constante a um ânodo semiconductor, sujeito a irradiação, os electrões foto-induzidos serão continuamente extraídos do ânodo através de um circuito eléctrico externo [60]. Este fenómeno irá inibir as reacções (3)–(8) e favorecerá a produção de uma maior quantidade de

lacunas através da reacção (1) e a formação de radicais HO* a partir da reacção heterogénea (2), o que promoverá a oxidação de moléculas orgânicas produzindo intermediários e produtos finais, CO₂ e H₂O [59].

A maior desvantagem deste tipo de sistema é o elevado custo de energia da radiação de UV artificial geralmente utilizada para irradiar o semiconductor. Este factor pode ser resolvido recorrendo a métodos mais alternativos e atractivos, baseados no uso de energia solar ($\lambda > 300$ nm) como fonte de energia pouco dispendiosa [65,66].

A capacidade de um semiconductor para ser utilizado como fotoânodo na fotodegradação de poluentes orgânicos é atribuída à sua estrutura electrónica que é caracterizada por ter uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia [67]. Os semicondutores TiO₂ e o ZnO têm sido extensivamente estudados como fotocatalisadores [48–52,68] e fotoelectrocatalisadores [69–71] de poluentes orgânicos, devido ao baixo custo, alta eficiência, baixa toxicidade e alta estabilidade em meio aquoso.

O uso de suspensões coloidais de semicondutores como TiO₂ tem a virtude de apresentar uma elevada área superficial e consequentemente uma eficaz interacção com a fase líquida. No entanto, a recuperação do fotocatalisador após os ensaios torna o processo dispendioso. O uso de um fotocatalisador na forma de filme elimina este problema e facilita a aplicação de um potencial no semiconductor, resultando numa melhor separação do par fotogerado e⁻/h⁺ na interface semiconductor/solução [72].

Os compósitos metálicos contendo nanopartículas semicondutoras incorporadas têm sido alvo de estudos devido a possíveis aplicações em fotocátalise e fotoelectrocátalise, principalmente no tratamento de águas poluídas [58,71,73,74].

1.3 Electrodeposição de Nanocompósitos de Matriz Metálica

Por definição, um nanocompósito é um material sólido com múltiplas fases, onde pelo menos uma das fases tem dimensões menores que 100 nanómetros (nm) [75].

Existe uma variedade de técnicas para a preparação de nanocompósitos de matriz metálica, tais como térmicas, *sputtering* e combinação de deposição de vapor químico e físico. No entanto, estas técnicas têm as suas desvantagens, uma vez que realizam-se a altas temperaturas e necessitam de equipamento complexo e dispendioso, dificultando a sua implementação industrial [76,77]. Assim, a técnica de electrodeposição tem a vantagem de preparar depósitos uniformes à temperatura ambiente em substratos de formas complexas, grande reprodutibilidade, redução de resíduos, baixo custo e uma grande versatilidade [78,79].

1.3.1. Mecanismo do Processo de Electrodeposição de Materiais Compósitos

Embora o mecanismo de electrodeposição de compósitos de matriz metálica tenha sido bastante investigado ao longo do tempo [80-83], o mecanismo de incorporação das partículas não está totalmente compreendido. Várias teorias já foram propostas, incluindo o transporte das partículas devido a electroforese, aprisionamento mecânico, adsorção e difusão convectiva [84]. A Figura 4 ilustra a incorporação das partículas numa matriz metálica durante o processo de electrodeposição.

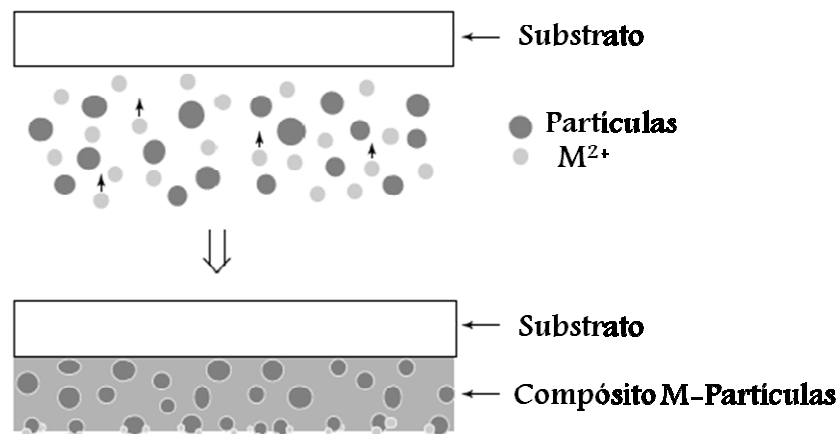


Figura 4 – Ilustração esquemática da incorporação das partículas numa matriz metálica, resultando num compósito M-Partícula [79].

Alguns autores acreditam que o mecanismo do processo de electrodeposição é análogo ao mecanismo de deposição electroforética que se processa de acordo com [85,86]: i) as partículas em suspensão adquirem uma carga superficial, ii) as partículas carregadas são transportadas através do líquido por aplicação de um campo eléctrico, iii) as partículas são depositadas sobre o eléctrodo e por fim iv) as partículas aderem à superfície do eléctrodo através de forças de Van der Waals, ligação química ou outras forças. O processo de electrodeposição apenas difere nos dois últimos passos da descrição anterior. Assim, a deposição do metal ocorre em simultaneamente com a deposição das partículas e o encapsulamento, na matriz metálica, proporciona uma forma adicional de aderência das partículas [78].

Martin and Williams [87] propuseram um mecanismo geral do processo de electrodeposição que nada tem a ver com a deposição electroforética. Como alternativa, sugeriram que a electrodeposição é simplesmente devido ao aprisionamento mecânico das partículas através da deposição metálica. Mas, a ideia de um aprisionamento mecânico foi rejeitada, tendo sido atribuído a forças electrostáticas à atracção das partículas sólidas ao cátodo [88].

Um dos modelos mais citados para o mecanismo de electrodeposição de compósitos foi desenvolvido em 1972 por Guglielmi [80], e a partir do qual muitos outros modelos foram desenvolvidos com o intuito de explicar as características da electrodeposição de materiais compósitos. O modelo baseia-se em dois passos sucessivos, considerando ambos os fenómenos de electroforese e adsorção. Segundo o modelo, as partículas inicialmente estão rodeadas por uma nuvem, de iões ou moléculas de solvente, adsorvida. No primeiro passo, quando as partículas se aproximam do substrato, ficam fracamente adsorvidas à superfície do eléctrodo. O segundo passo envolve uma forte adsorção irreversível das partículas ao substrato e incorporação na camada metálica depositada. Este modelo não tem em consideração a transferência de massa das partículas na solução [88].

O mecanismo geralmente aceite para a electrodeposição de materiais compósitos envolve o transporte das partículas em solução para a superfície do eléctrodo por agitação e a sua incorporação na matriz metálica por redução dos catiões adsorvidos [88-92].

1.3.2. Parâmetros do Processo de Electrodeposição de Materiais Compósitos

A quantidade de partículas incorporadas é um dos parâmetros que caracterizam um compósito de matriz metálica. A fim de obter um compósito que exiba determinadas propriedades, é necessário conhecer o efeito dos parâmetros do processo de eletrodeposição na incorporação das partículas.

Ao longo dos anos, verificou-se que vários parâmetros directa ou indirectamente afectam a quantidade de partículas incorporadas e as suas propriedades. Esses parâmetros podem ser divididos nas seguintes categorias [77]:

1) Propriedades das partículas:

- Tipo
- Tamanho
- Forma

2) Composição do banho electrolítico:

- Constituintes
- pH
- Aditivos
- Durabilidade

3) Variáveis de deposição:

- Concentração de partículas no banho
- Densidade de corrente
- Agitação
- Temperatura

As aplicações dos materiais compósitos são geralmente determinadas pelas propriedades exibidas pelo conjunto partículas/matriz, podendo ser aplicados em áreas como o endurecimento de materiais, resistência térmica e à corrosão, pois as partículas irão conferir aos compósitos melhorias das suas propriedades, tais como eléctricas [93,94], ópticas [71, 95], magnéticas [96] e mecânicas [97,98].

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Detalhes Experimentais

2.1.1. Reagentes

Na tabela 1 encontra-se resumida a informação relativa aos reagentes utilizados durante a realização dos ensaios experimentais.

Tabela 1 – Descrição dos reagentes utilizados e respectivos ensaios experimentais.

Reagentes	Fórmula molecular	Marca	Grau de pureza / %	Massa Molar / g.mol ⁻¹	Riscos e Seguranças	Utilização
Sulfato de zinco heptahidratado	ZnSO ₄ • 7H ₂ O	Sigma Aldrich	99.0	287.56	R: 22-41-50/53 S: 22-26-39-46-60-61	Electrodeposição Estudos Voltamétricos
Sulfato de magnésio heptahidratado	MgSO ₄ • 7H ₂ O	Sigma Aldrich	≥ 99.0	246.48	R: 36-37 S: 26	Electrodeposição Estudos Voltamétricos
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	Panreac	99.8 (p.a.)	61.83	R: 60-61 S: 45-53	Electrodeposição Estudos voltamétricos
Óxido de Titânio ¹	TiO ₂	Aeroxide® P25	-	78.88	-	Electrodeposição Estudos Voltamétricos
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	Merck	99.0	142.04	-	<i>Ocp</i> Voltametria Cíclica Estudo Fotoelectroquímico Fotoelectrodegradação
Alaranjado de metilo	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Sigma Aldrich	+85.0 (p.a.)	327.33	R: 23-24-25-36-37-38	Estudo fotoelectroquímico Fotoelectrodegradação
Ibuprofeno	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Sigma Aldrich	99.9	206.28	R: 23-24-25-40 S: 24-25	Fotoelectrodegradação
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Panreac	96.0	98.08	R: 35 S: 26-36-45	Electrodeposição Estudo Voltamétrico Tratamento de substratos

¹ Características específicas do TiO₂ P25: composição (80 % anatase, 20 % rutilo), ponto isoelectrico (5.6-6.5), dimensão da partícula (≈ 25 nm)

2.1.2. Células e Eléctrodos

Nos ensaios de electrodeposição utilizou-se uma célula convencional de vidro de dois compartimentos (Figura 5) e nos estudos voltamétricos uma célula de três compartimentos (Figura 6), ambas de três eléctrodos.

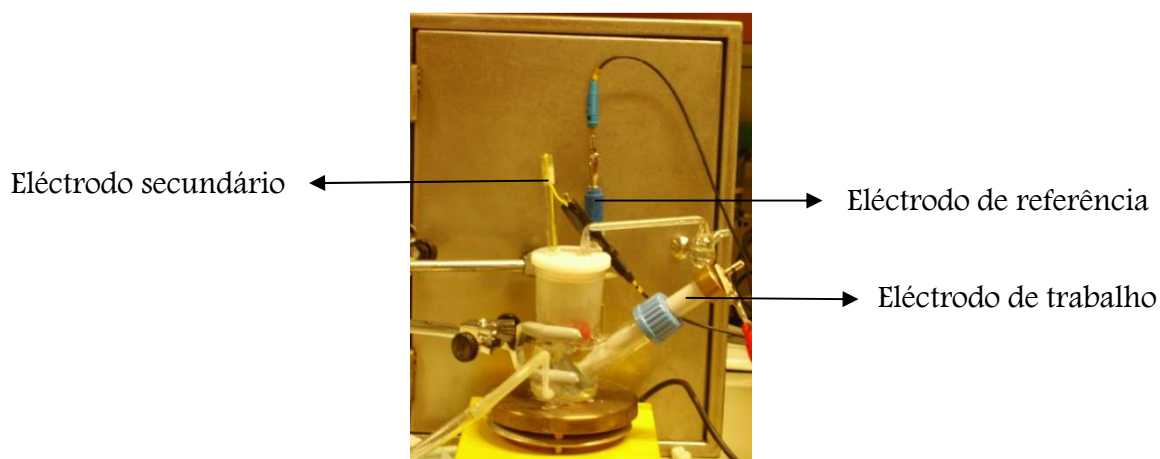


Figura 5 – Célula electroquímica de três eléctrodos utilizada nos ensaios de electrodeposição.



Figura 6 – Célula electroquímica de três eléctrodos utilizada nos estudos voltamétricos.

Os eléctrodos de trabalho utilizados nas electrodeposições foram discos de aço de área 1.77 cm^2 (*Goodfellow Corporation*, com composição Cr 16.5–20 %, Mn < 2 %, Ni 8–14 %, Mo 2.0–3.5 % e Fe) e de titânio de área 1.77 cm^2 (*Goodfellow Corporation*, com grau de pureza de 99.6 %) ambos com a espessura de 1 mm. Nos estudos voltamétricos foram utilizados discos de aço, titânio e carbono vítreo (*Goodfellow Corporation*, com espessura de 2 mm). Os eléctrodos de trabalho devem ter um

elevado grau de pureza e uma composição controlada, uma vez que pequenas percentagens de impurezas podem ter influência nos resultados obtidos. Para tal, houve necessidade de realizar um tratamento prévio (químico e mecânico) da superfície dos substratos, de modo a remover substâncias que pudessem estar adsorvidos.

A Figura 7 mostra o pré-tratamento químico e mecânico a que os substratos foram sujeitos.

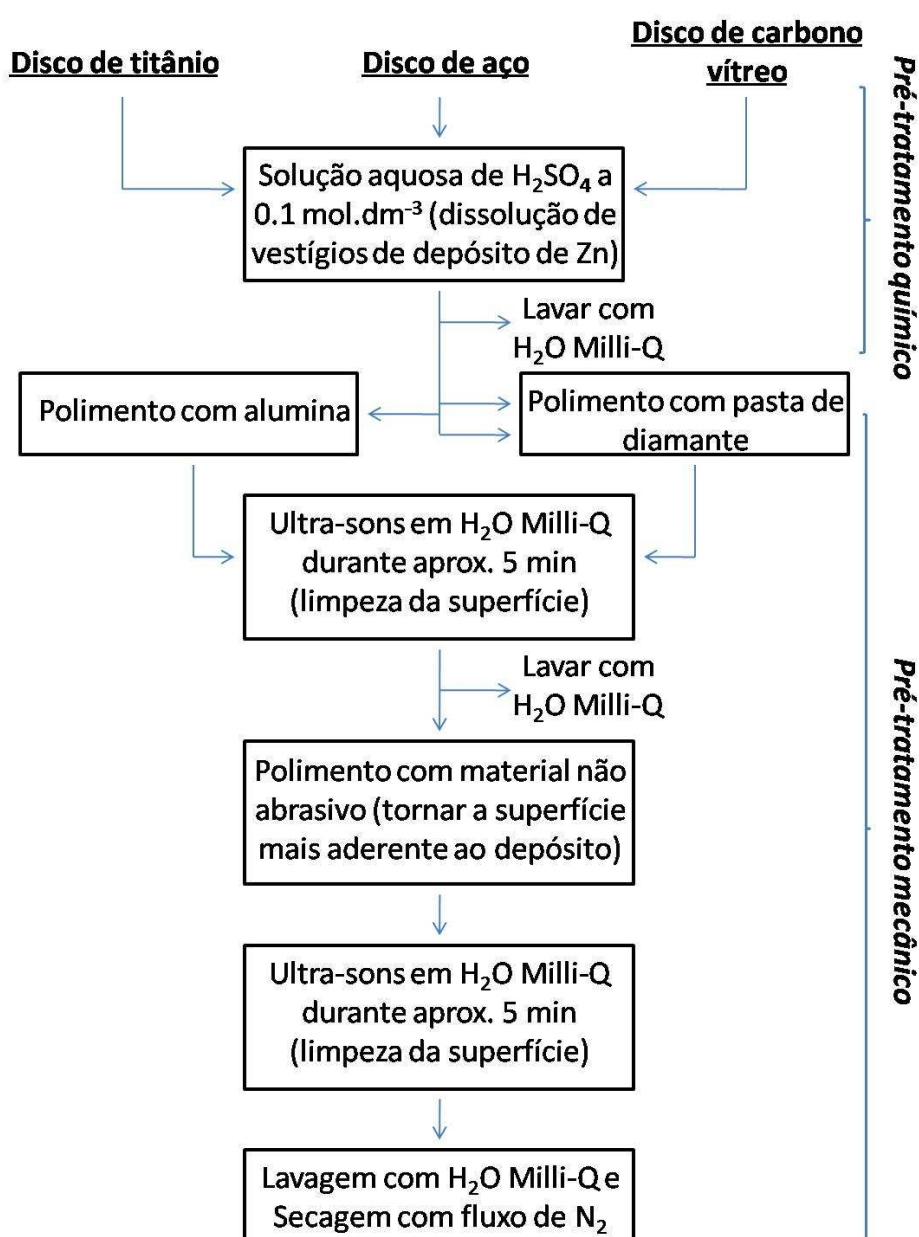


Figura 7 - Pré -tratamento químico e mecânico dos eléctrodos de trabalho utilizados nos ensaios de electrodeposição e estudos voltamétricos.

Para a realização dos ensaios, os substratos foram introduzidos num tubo de Teflon deixando uma área exposta de 0.8 cm^2 . O contacto eléctrico foi estabelecido com um cilindro de Latão ajustado com uma rosca do mesmo metal.

O eléctrodo secundário utilizado nos ensaios de electrodeposição foi uma placa de zinco, de modo a manter constante a concentração de iões Zn^{2+} na solução electrolítica [99]. O eléctrodo secundário irá completar o circuito, para que a corrente eléctrica que atravessa a célula passe entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo secundário. A reacção que ocorre no eléctrodo secundário deve ser sempre mais rápida do que a que ocorre no eléctrodo de trabalho, de modo a que a corrente do processo não seja limitada pelo eléctrodo secundário. Para os estudos voltamétricos utilizou-se como eléctrodo secundário um fio de platina, colocado num compartimento separado por uma placa porosa, de modo a evitar possíveis contaminações consequentes da reacção que ocorre no eléctrodo secundário [100].

O eléctrodo de referência utilizado nos ensaios de electrodeposição e nos estudos voltamétricos foi um eléctrodo de Ag/AgCl *Radiometer Analytical*, cujo potencial de equilíbrio é 0.244 V vs NHE (a 25°C). O eléctrodo de referência possui um potencial fixo durante toda a experiência e serve para medir as diferenças de potencial apresentadas pelo eléctrodo de trabalho, devendo assim ser idealmente não polarizável. O eléctrodo de referência encontra-se colocado num compartimento separado do corpo da célula, estando em contacto com a solução electrolítica por meio de um capilar afilado, o capilar de Luggin. A posição deste capilar é determinante, uma vez que quando a célula é atravessada por uma intensidade de corrente I , a resistência não compensada (R_u) entre o capilar e o eléctrodo de trabalho irá provocar uma queda de potencial na solução, designada por queda óhmica. Assim, o potencial medido irá diferir da quantidade IR_u do potencial aplicado.

O tipo de célula electroquímica utilizada nos ensaios de electrodeposição foi escolhido com o intuito de minimizar a queda óhmica. Desta forma, o capilar de Luggin estava colocado o mais próximo possível do eléctrodo de trabalho e o eléctrodo secundário deverá estar colocado de modo a que todos os pontos da superfície do eléctrodo de trabalho se encontrem à mesma distância, para que haja uma distribuição uniforme da corrente.

Em relação aos estudos fotoelectroquímicos e de fotoelectrodegradação, utilizou-se uma célula electroquímica de vidro de um compartimento com uma janela de quartzo (Figura 9), que vai permitir a passagem da radiação ultravioleta até à superfície do eléctrodo.

O eléctrodo de referência e o secundário foram os mesmos eléctrodos que foram utilizados nos estudos voltamétricos. Como eléctrodos de trabalho usaram-se os electrodeósitos preparados por electrodeposição e modificados por tratamento térmico.

2.1.3. Procedimento Experimental

As soluções utilizadas nos ensaios de electrodeposição e nos estudos voltamétricos foram preparadas diariamente com água Millipore Milli-Q ($R = 18\text{M}\Omega$) e acidificadas a pH 4 com uma solução aquosa de H_2SO_4 0.1 mol.dm^{-3} , utilizando um aparelho de pH MeterLab PHM 240 da *Radiometer Analytical* [101].

Todos os electrodeósitos foram obtidos por electrodeposição galvanostática pulsada, de acordo com transiente representativo apresentado na Figura 8. O tempo de deposição total foi 100 min.

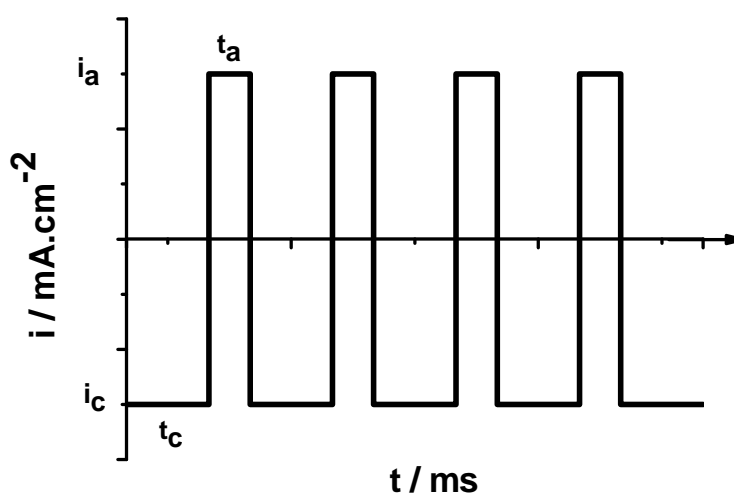


Figura 8 – Perfil representativo do tipo de onda quadrada aplicado na preparação dos electrodepósitos em estudo.

Na preparação dos compósitos, a solução contendo as partículas de TiO_2 foi colocada num banho de Ultra-Sons *Elmasonic* S30 durante 10 min, de forma a obter uma maior homogeneidade da solução. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sob agitação (150 rpm), com um fluxo de azoto constante. Prepararou-se sempre uma réplica de cada electrodepósito de modo a garantir a reprodutibilidade do método.

Após os ensaios de electrodeposição, os electrodepósitos foram lavados com água Milli-Q, secos com um fluxo de azoto e guardados num exsiccador, de modo a minimizar possíveis hidratações. Os eléctrodos foram pesados antes e depois das deposições, controlando assim a massa de depósito obtida.

A balança utilizada para a pesagem dos reagentes e electrodepósitos foi uma balança digital tipo ABS 220-4 da *KERN & Sohn GmbH* (Max = 220 g e com erro = 0.1 mg).

Todas as soluções após os ensaios de electrodeposição e estudos voltamétricos foram armazenadas em recipientes próprios, uma vez que os íons zinco em solução são altamente tóxicos para plantas, peixes e animais invertebrados [102].

O equipamento utilizado foi um potenciostato/galvanostato *Autolab PGSTAT12* da *Metrohm*, com aquisição automática de dados por software *GPES 4.9*.

As oxidações térmicas dos electrodepósitos foram realizadas numa Mufla *Nabertherm P320*.

Os ensaios de fotoactividade e de fotoelectroactividade foram realizados usando a montagem representada na Figura 9.

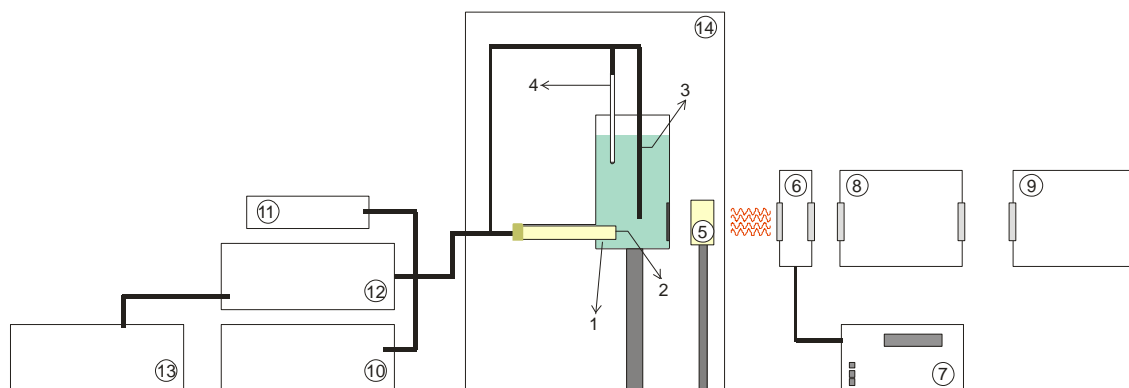


Figura 9 - Esquema da montagem utilizada nos ensaios de fotoactividade e de fotoelectroactividade dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados. 1) Célula electrolítica; 2) eléctrodo de trabalho; 3) eléctrodo secundário; 4) eléctrodo de referência; 5) lente focal; 6) chopper; 7) controlador do chopper; 8) monocromador; 9) lâmpada de mercúrio; 10) lock-in; 11) multímetro; 12) potenciostato; 13) registador; 14) gaiola de Faraday. Volume de solução foi de 100 mL.

Utilizou-se uma lâmpada de mercúrio *Apex Monochromator Illuminator*, 200W *EmArc* da *Newport*, um monocromador *Applied Photophysics* (f/3.4) e um *chopper Oriel Instruments* que controlava a frequência de ciclo. Nos ensaios de fotoelectroactividade, para além dos equipamentos referidos acima, utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo 263 da *EG&G Princeton Applied Research* e um registador *Philips PM 8271 XYt*.

2.2. Técnicas Experimentais

2.2.1. Técnicas Electroquímicas

2.2.1.1. Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria cíclica é, provavelmente, a técnica electroanalítica mais versátil no estudo de espécies electroactivas [103]. A sua versatilidade e facilidade de manuseamento permitem o seu uso em várias áreas científicas, nomeadamente electroquímica [104], química inorgânica [105,106], química orgânica [107-109] e bioquímica [110]. Esta técnica tem a vantagem de fornecer informação, em relativamente pouco tempo, acerca da termodinâmica dos processos de oxidação-redução e da cinética de reacções heterogéneas de transferência electrónica, de reacções acopladas, processos electroquímicos ou processos de adsorção e electrodeposição [111,113].

As experiências de voltametria cíclica consistem em aplicar ao eléctrodo de trabalho um potencial, que varia linearmente com o tempo a uma velocidade fixa, através de um potenciostato que controla o potencial deste eléctrodo em relação a um eléctrodo de referência [114].

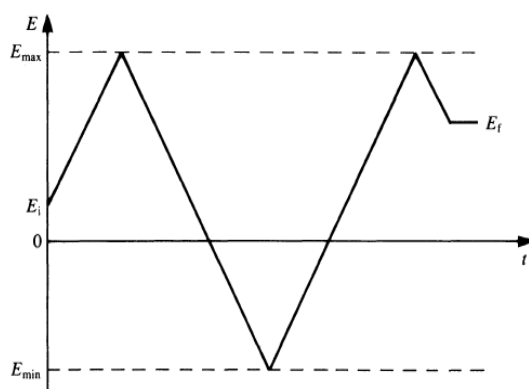


Figura 10 – Variação do potencial aplicado com o tempo na voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial E_i , o potencial final E_f , e os potenciais máximo E_{\max} , o mínimo E_{\min} . A velocidade de varrimento é dada por $|dE/dt| = v$ [100].

Numa voltametria linear, o varrimento de potencial realiza-se apenas numa direcção, parando num determinado valor, E_f (Figura 10). A direcção do varrimento pode ser positiva ou negativa. Na voltametria cíclica, ao atingir o E_{\max} , faz-se um varrimento em sentido contrário, voltando a E_{\min} . Dependendo da informação que se pretende, podem-se usar ciclos simples ou múltiplos [115].

Do registo da densidade de corrente obtida, i , em função do potencial aplicado, E , obtém-se uma curva $i(E)$ denominada de voltamograma cíclico (Figura 11), da qual se podem retirar informações qualitativas e/ou quantitativas sobre as espécies presentes na solução.

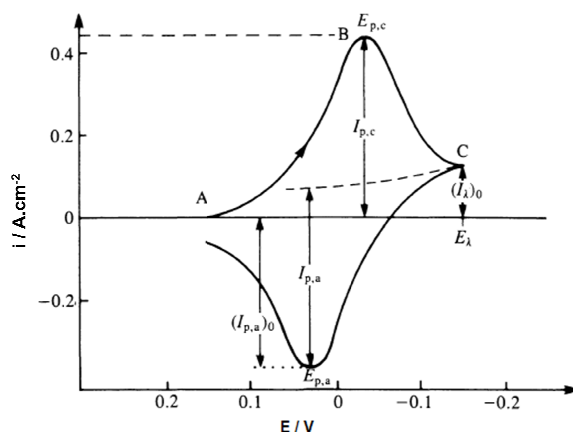


Figura 11 - Voltamograma cíclico de uma reacção de oxidação-redução para um sistema reversível [100].

No início da experiência, apenas existe a espécie electricamente activa em solução (espécie oxidada (O)). O varrimento catódico (varrimento que ocorre no sentido dos potenciais negativos) inicia-se a um potencial onde não se verifica redução, e à medida que se aumenta o potencial, observa-se um máximo de intensidade do pico catódico ($i_{p,c}$). Após se atingir o potencial de redução da espécie ($E_{p,c}$). Posteriormente ao pico de redução da espécie, dá-se a inversão do potencial em E_L , e as espécies reduzidas (R) (geradas durante o varrimento catódico e acumuladas à

superfície do eléctrodo e zona interfacial) são oxidadas dando origem ao pico anódico ($E_{p,a}$; $i_{p,a}$) (eq. 9) [100].



O equipamento utilizado nas experiências de voltametria cíclica na caracterização electroquímicas dos electrodepositos de Zn-TiO₂ modificados foi um potenciostato/galvanostato modelo 263 da *EG&G Princeton Applied Research* ligado a um registador XYt *Philips PM 8271*.

Quando durante um estudo voltamétrico, as reacções que ocorrem envolvem a formação de depósitos, os voltamogramas obtidos diferem dos registados para processos em que as espécies estão em solução como o representado na Figura 11.

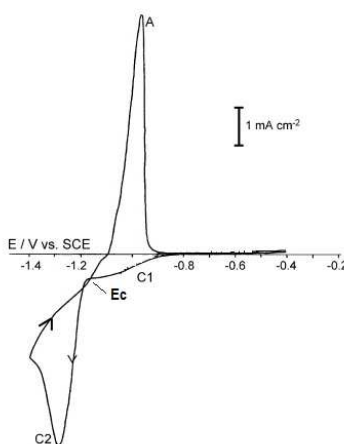


Figura 12 – Voltamograma cíclico obtido para o eléctrodo de aço em 0.06 mol.dm⁻³ ZnSO₄ + 1.2 mol.dm⁻³ MgSO₄, no intervalo de potencial de -0.4 a 1.2 V. Velocidade de varrimento 10 mV.s⁻¹ [116].

O voltamograma representado na Figura 12, ilustra a formação de um electrodeposito na superfície de um eléctrodo de aço. A formação de um pico catódico corresponde à deposição da espécie reduzida. Ao inverter o potencial a deposição continua a ocorrer até que o potencial atinge um valor E_c , no qual se inverte o sentido da reacção iniciando-se a oxidação do depósito formado. Por vezes, observa-se um cruzamento dos perfis catódico e anódico, indicativo de um fenómeno de nucleação [117].

O equipamento utilizado para a realização das voltametrias cíclicas e lineares com deposição foi um potenciostato modelo Voltalab 10 (PGZ 100) da *Radiometer Analytical*, com aquisição automática de dados por software Voltamaster 4.

2.2.1.2. Potencial em Circuito Aberto (*ocp*)

O potencial em circuito aberto (*ocp*) é o potencial do eléctrodo de trabalho medido relativamente ao eléctrodo de referência na ausência da passagem de corrente. O valor obtido corresponde ao valor do potencial de equilíbrio entre as espécies que constituem o eléctrodo de trabalho e a solução electrolítica [118].

2.2.2. Técnicas de Caracterização de Superfícies

2.2.2.1. Difracção de Raios-X (XRD)

A técnica de difracção de raios-X é extremamente importante no estudo de fases cristalinas.

Quando um feixe de raios-X interage com as nuvens electrónicas dos átomos ou iões de uma rede cristalina, ocorrem fenómenos de interferência ou de difracção em todas as direcções do espaço [119].

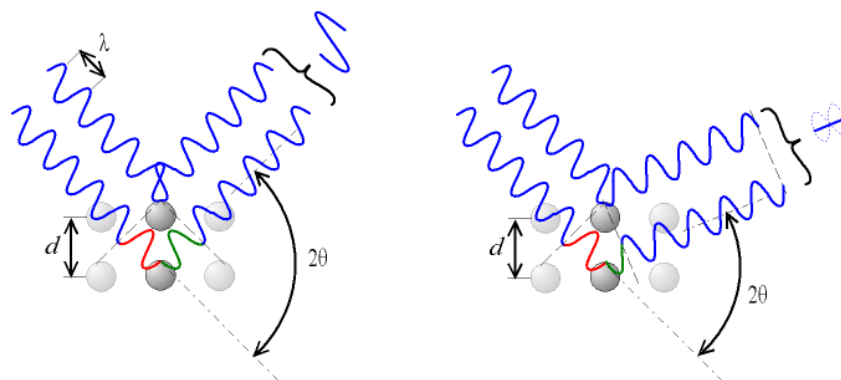


Figura 13 - Ilustração das interferências construtivas (à esquerda) e destrutivas (à direita).

Quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, os planos dos átomos desse cristal irão funcionar como espelhos, que farão com que o feixe seja reflectido. Esta reflexão ocorre porque o espaçamento entre os planos atômicos de um átomo é da ordem do comprimento de onda dos raios-X. Quando dois raios incidem em planos diferentes do cristal, percorrerão um caminho diferente [120].

O tipo de interferência gerado a partir da diferença do caminho percorrido pelos raios-X é dado pela lei de Bragg (eq. 10):

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (10)$$

onde n é a ordem de difracção, λ o comprimento de onda, d a distância interplanar e θ o ângulo de incidência.

O número e a posição do feixe difractado, por um cristal, dependem da dimensão e da forma da célula unitária do cristal, e do comprimento de onda do feixe de raios-X incidente. Quanto às intensidades dos feixes difractados dependem do tipo de átomos ou iões presentes no cristal e da sua localização na célula unitária.

Esta técnica permite, nomeadamente a identificação de fases, a determinação de estruturas cristalinas e a medição do tamanho de cristalite.

Para determinar o tamanho de cristalite pode utilizar-se a equação de Sherrer (eq. 11), que relaciona a espessura das cristalites com a amplitude dos picos do padrão de difracção de raios-X:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (11)$$

$$\text{sendo} \quad B = \sqrt{B_M^2 - B_S^2} \quad (12)$$

onde D corresponde ao tamanho de cristalite, λ ao comprimento de onda dos raios-X, θ ao ângulo de Bragg em radianos, e B_M e B_S são as larguras à meia altura dos picos de difracção da amostra e do padrão, respectivamente, ambas em radianos. Para o cálculo da largura à meia altura B , com correcção instrumental, utiliza-se como padrão um

composto que tenha cristalites suficientemente grandes (superiores a 10 μm) [119; 121].

No caso de materiais em forma de placas finas, o tamanho de cristalite é determinado considerando a largura de pico de várias reflexões do tipo ($h00$), ($0k0$) e ($00l$).

Não existem duas substâncias que apresentem o mesmo modelo de difracção, pelo que se considera que esta técnica devolve a “impressão digital” de um determinado composto cristalino.

No estudo da influência da onda quadrada, no Capítulo 3, os electrodepósitos foram caracterizados utilizando um difractómetro *Philips Pw-1720* com aquisição automática de dados via software *APD Philips* (Versão 3.6b). Como fonte de raios-X usou-se uma ampola de cobre ($K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$). Os difractogramas foram obtidos numa variação de ângulo 2θ entre 20° a 80° com um passo de 0.020° (2θ) e um tempo de aquisição de 2 s por passo.

Nos restantes estudos foi utilizado um difratómetro *Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert Pro* ($\theta/2\theta$) equipado com um detector *X'Celerator* e com uma aquisição automática via software *X'Pert Data Collector* (Versão 2.0b). Como fonte de radiação de raios-X usou-se uma radiação monocromada $\text{CuK}\alpha$, 40 kV-30 mA. Os difractogramas foram obtidos num intervalo de ângulo 2θ de 20° a 90° com um passo de 0.020° (2θ) e um tempo de aquisição de 10 s por passo.

2.2.2.2. Microscopia Óptica (OM)

A técnica de Microscopia Óptica tem sido muito utilizada na investigação de materiais na escala micro e submicro. Esta técnica envolve a passagem de luz visível transmitida através ou reflectida pela amostra para uma ou mais lentes, permitindo a

visualização da mesma. A imagem resultante pode ser detectada directamente a olho nu, por fotografia ou por captura digital [122].

O microscópio óptico utilizado para a aquisição das imagens foi um modelo SMZ 1500-FT da marca *Nikon*.

2.2.2.3. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Em muitas áreas da química, ciências dos materiais, geologia e biologia, ter um conhecimento detalhado da natureza física das superfícies dos sólidos é extremamente importante. O método mais usual para obter este tipo de informação é a microscopia óptica, mas apresenta uma limitação, baixa resolução.

Actualmente, existem técnicas que permitem obter imagens com melhor resolução e ampliação, nomeadamente a Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e a Microscopia de Força Atómica (AFM).

Os microscópios electrónicos são instrumentos que permitem a observação e caracterização de um material com base nas radiações resultantes da interacção com um feixe de electrões. Esse feixe de electrões é acelerado, apresentando um comportamento ondulatório associado a um comprimento de onda que decresce com o aumento da energia cinética, chegando a tomar um valor inferior a 0.1 nm nas condições comuns de aplicação em microscopia electrónica.

É deste modo possível, sem efeitos de difracção apreciáveis, realizar um feixe electrónico de diâmetro e abertura angular muito reduzidos, permitindo obter um poder resolvente e uma profundidade de campo muito superiores aos obtidos em microscopia óptica.

Os estudos por microscopia electrónica de varrimento consistem em realizar, o varrimento da superfície da amostra, por um feixe electrónico finamente focado,

modulando o brilho em cada ponto da imagem obtida num monitor de visualização pelo sinal emitido pela amostra. Deste modo, verifica-se uma correspondência, ponto por ponto, entre a imagem e a região observada da amostra, dependendo a natureza da informação contida na imagem, da radiação e do detector utilizados.

As amostras a observar em SEM devem contudo verificar algumas condições:

⇒ estabilidade nas condições de alto-vácuo (cerva de 10^{-4} Pa)

⇒ condutividade eléctrica superficial (o que pode requerer a aplicação de um revestimento condutor, operação simples e rápida)

⇒ estabilidade física e química, nas condições de observação/interacção com o feixe electrónico.

Um microscópio electrónico de varrimento integrando uma unidade de detecção de raios-X (EDS), apresenta grande utilidade no apoio à investigação e no desenvolvimento e controlo de qualidade de materiais de aplicação tecnológica [123].

Na caracterização morfológica dos electrodeósitos foi utilizado um FEG-SEM JSM-7001F da *JEOL*, com resolução 1.2 nm a 15 kV, com aquisição por computador acoplado a um detector de EDS de elementos leves, modelo INCA 250 da *Oxford*.

2.2.2.4. Espectroscopia de Dispersão de Energias (EDS)

Quando se pretende ter informação química de um microvolume de material, recorre-se à microanálise de raios-X que é uma técnica que utiliza um feixe de electrões para excitar a superfície da amostra, analisando os raios-X emergentes através de espectrómetros de raios-X.

Um dos métodos de microanálise por raios-X é o de dispersão de energia, no qual a determinação do espectro de energias dos fotões aproveita as propriedades ionizantes da radiação medindo directamente, por um sistema detector, a energia absorvida. É

geralmente acoplado a microscópios electrónicos, em que interessa associar a microanálise por raios-X à observação com alta resolução de amostras.

Os espectrómetros de dispersão de energias baseiam o seu funcionamento em detectores que geram um impulso de corrente no circuito exterior, por cada fotão de raios-X absorvidos, em resultado da colecção da carga eléctrica gerada pela ionização do meio sensor. A amplitude do impulso de corrente é proporcional à energia do fotão absorvido, mas apresenta uma dispersão estatística determinada pelo ruído do sistema e pelo processo físico de base.

Como é característico do seu modo de operação, estes espectrómetros analisam em simultâneo, todo o espectro de raios-X emitido pela amostra, determinando continuamente a energia de cada fotão detectado. O sistema controlado por computador permite a visualização em tempo real do espectro global registado na análise em curso, e o seu processamento imediato.

O espectro considerado para análise tem origem num volume próximo da superfície da amostra, tipicamente da ordem de alguns micrómetros cúbicos. A intensidade relativa das diferentes riscas espectrais observadas para além de depender das condições de excitação (tipo de radiação e energia) e da transição considerada entre, níveis de energia, específicos dos átomos de cada elemento, depende também das características do sistema de detecção.

Esta técnica permite a detecção de riscas características, de diferentes séries, de todos os elementos do boro (B) ao urânio (U).

A microanálise por raios-X permite realizar três tipos de análise: quantitativa, qualitativa e semiquantitativa. A análise semiquantitativa (também designada “sem padrões”) consiste em executar todo o procedimento de análise quantitativa com base em intensidades padrão calculadas teoricamente (tendo em atenção as características

do detector e as condições de excitação) e/ou utilizando espectros de referência. É de execução muito rápida e permite obter resultados satisfatórios, se aplicada com precaução e desde que os modelos/espectros de referência sejam adequados e considerem os efeitos de sobreposição de riscas espectrais.

Este método tem especial interesse para a obtenção de uma primeira estimativa da composição, e em aplicações em que é menos importante o erro absoluto de análise – como no controlo aproximado de variação relativa da concentração de vários elementos numa região da amostra. Tem a vantagem de permitir uma análise muito expedita, necessariamente normalizada a 100 %, e imune à flutuação da intensidade do feixe de electrões [123].

2.2.2.5. Microscopia de Força Atómica (AFM)

A Microscopia de Força Atómica (AFM) mede as forças de interacção (interatómicas e de Van der Waals) entre uma superfície e uma ponta aguçada montada num *cantilever* que é sensível a pequenas variações das forças [124]. As forças dominantes, que podem ser atractivas ou repulsivas, estão dependentes da distância entre a sonda e o substrato. A detecção óptica é realizada por meio de um detector, fotodiodo, que através de pequenas deslocações (sensível a deslocamentos inferiores a 0.1 nm) permite obter informação sobre o relevo da superfície da amostra [125].

De acordo com as forças envolvidas, é possível considerar três modos de análise, *contacto*, *tapping* ou *intermitente* e *não-contacto*. No modo *tapping* a ponta oscila verticalmente a uma frequência elevada. Quando se aproxima do substrato, a ponta estabelece um contacto intermitente com a superfície, baixando a sua frequência de vibração, sendo esse sinal convertido em tipografia [126].

O funcionamento de um equipamento de AFM (Figura 14) baseia-se na focagem de um feixe laser no cimo do cantilever, que quando reflectido será detectado pelo fotodiodo (estando dividido em 4 quadrantes), sendo a diferença de intensidade entre os quadrantes superiores e inferiores responsável pela deflexão estabelecida. As posições x,y,z serão registadas num scanner piezoeléctrico que irá formar a imagem topográfica da superfície da amostra.

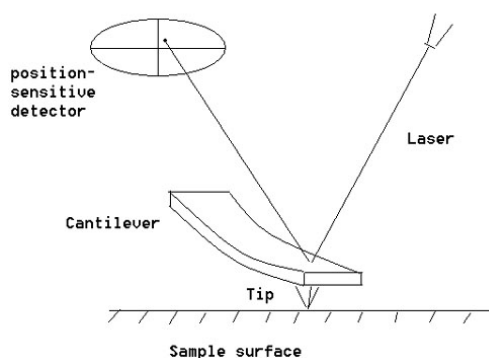


Figura 14 – Funcionamento da técnica de AFM.

O equipamento utilizado para realização das imagens de AFM foi um microscópio *Multimode* AFM acoplado a um controlador *Nanoscope IIIa* da *Digital Instruments, Veeco*, com aquisição automática por software *NanoScope® IIIa* (Versão 5.31R1).

2.2.3. Métodos utilizados na análise de fotoelectrodegradação de poluentes orgânicos

2.2.3.1. Espectroscopia de UV-Vis

A espectroscopia de UV-Vis é uma técnica usualmente utilizada para acompanhar processo de degradação de poluentes orgânicos, uma vez que muitos destes poluentes são constituídos por moléculas que absorvem na região do ultravioleta-visível. Como essas moléculas absorvem radiação a diferentes comprimentos de onda, através de um

espectro de absorção é possível visualizar um número de bandas de absorção correspondentes aos grupos estruturais da molécula em estudo.

Segundo a lei de Lambert-Beer a absorvância de uma solução é directamente proporcional à concentração das espécies absorvidas na solução e ao intervalo de comprimento de onda varrido. Assim, para um determinado comprimento de onda, a espectroscopia de UV-Vis pode ser usada para determinar a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação, usando a lei Lambert-Beer (eq. 13) [127]:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (13)$$

onde A é a absorvância medida, ε é a absortividade molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que varia de substância para substância, C a concentração da substância ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e l é o percurso óptico percorrido pela amostra (cm).

Desta forma, e através das concentrações iniciais e finais das espécies em solução, é possível calcular a percentagem de remoção das substâncias da solução segundo a eq. 14 [128]:

$$\% \text{ remoção de cor ou da substância} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (14)$$

onde C_i e C_f são a concentração inicial e final, respectivamente.

As medições de absorvância foram realizadas num espectrofotómetro *Jasco V-560*, com aquisição automática de dados via software *Jasco Spectra Manager* (Versão 1.52), utilizando células de quartzo de 1 cm de percurso óptico. Os espectros foram traçados num intervalo de varrimento entre 200 e 700 nm.

2.2.3.2. Carência Química de Oxigénio (COD)

A Carência Química de Oxigénio (COD) é usada como uma medida do oxigénio equivalente necessário para a oxidação química da matéria orgânica.

As determinações de COD foram realizadas através do método titulométrico, de acordo com os métodos padrão [129].

As variações de COD com o tempo podem ser dada pela seguinte equação (eq. 15) [130,131]:

$$\frac{COD}{COD_0} = \exp\left(-\frac{A \cdot k_m}{V} \cdot t\right) \quad (15)$$

onde COD é expresso em $mol\ O_2.m^{-3}$, COD_0 é o valor inicial, t é o tempo de degradação em s , A é a área do eléctrodo em m^2 , V o volume da solução tratada expresso em m^3 e k_m é o coeficiente de transferência de massa médio expresso em $m.s^{-1}$.

2.2.3.3. Carbono Orgânico Total (TOC)

O carbono orgânico total permite determinar o teor total de matéria orgânica carbonada presente numa amostra.

Para a determinação de TOC foi utilizado um analisador *Shimadzu*, modelo TOC-V_{CPH/CPN}. O princípio de análise consiste na oxidação em fluxo de ar puro numa câmara de combustão a 680 °C, contendo um catalisador de partículas de Pt adsorvidas em Al₂O₃, onde a matéria orgânica é oxidada pelo oxigénio a CO₂ e H₂O. O CO₂ produzido é quantificado num analisador de infravermelhos não dispersivo [132].

Ambas as análises de COD e TOC foram realizadas por um Grupo de Investigação da Universidade da Beira Interior.

CAPÍTULO 3

PREPARAÇÃO DE ELECTRODEPÓSITOS Zn-TiO₂

3.1. Aspectos Gerais

De forma a compreender o processo de deposição do zinco foi necessário realizar um estudo prévio do sistema, nas mesmas condições que se pretende estudar a electrodeposição do Zn-TiO₂.

Assim, através de estudos voltamétricos, pretendeu-se estudar a resposta do substrato utilizado na electrodeposição, bem como o comportamento dos iões zinco, dando assim a conhecer a resposta electroquímica do sistema, num intervalo de potencial que incluísse os processos redox da espécie Zn²⁺.

O aço é um dos substratos mais utilizados industrialmente em electrodeposição. Sendo esta a razão principal para utilizar este substrato neste trabalho.

A figura 15 mostra os voltamogramas cíclicos para o eléctrodo de aço na ausência (-) e na presença de iões Zn²⁺ (-). Estes voltamogramas foram obtidos entre 0.0 e -1.90 V na ausência de iões Zn²⁺, e na presença entre 0.0 e 1.60 V vs Ag/AgCl (Fig. 15 (a)).

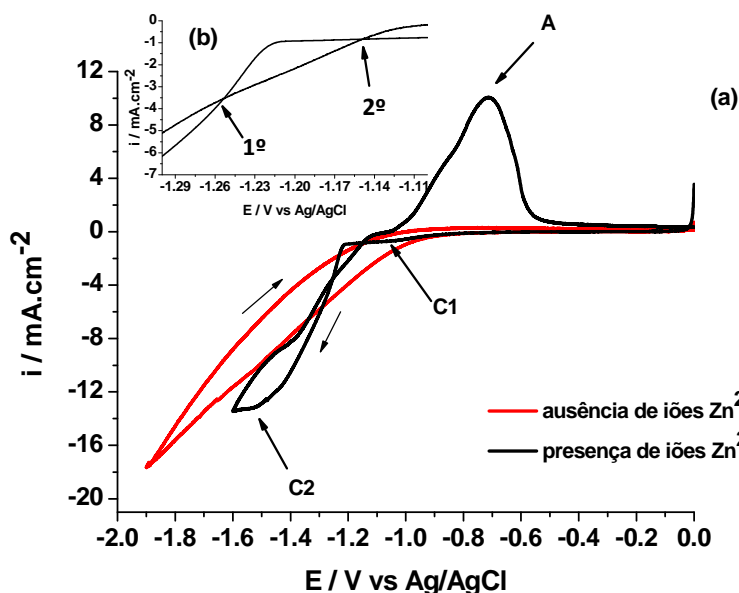


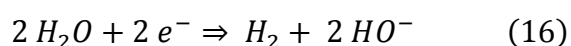
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos para o eléctrodo de aço de área 0.8 cm², em MgSO₄ 0.2 mol.dm⁻³ + H₃BO₃ 0.15 mol.dm⁻³ (-) e ZnSO₄ 0.1 mol.dm⁻³ + MgSO₄ 0.2 mol.dm⁻³ + H₃BO₃ 0.15 mol.dm⁻³ (-) a pH 4. Velocidade de varrimento de 10 mV.s⁻¹. (b) Ampliação do voltamograma cíclico na presença de iões Zn²⁺ na região de potencial de -1.10 V a -1.30 V vs Ag/AgCl.

O voltamograma cíclico obtido na presença de iões Zn²⁺ (Fig. 15) apresenta um pico catódico C2, precedido por um ombro, e o seu correspondente pico anódico A, tal como já tinha sido verificado por outros autores [133]. O “ombro” C1 que se visualiza no intervalo de potencial de -0.80 a -1.20 V vs Ag/AgCl não apresenta um pico anódico correspondente. Este tipo de comportamento está de acordo com A. Gomes et al. que estudaram a electrodeposição de Zn em substratos de aço [116].

Se compararmos os voltamogramas cíclicos obtidos na presença e ausência de iões Zn²⁺, é visível um ligeiro aumento de intensidade de corrente catódica (C1), que pode ser resultante da libertação do hidrogénio, pois a estes valores de potencial, esta reacção é bastante significativa na ausência de iões Zn²⁺. Outros autores obtiveram resultados semelhantes para este sistema estudado em condições experimentais diferentes [116, 134-136].

O pico C2, que se encontra a aproximadamente -1.50 V vs Ag/AgCl, pode ser atribuído à deposição do zinco [116]. Toda a área delimitada por este pico corresponde à quantidade de zinco depositado no eléctrodo durante o varrimento catódico. Isto só é possível pois, a formação dos núcleos de Zn requer um potencial mais negativo que a redução dos catiões Zn²⁺, levando ao conhecido sobrepotencial de nucleação [137].

Na região do potencial de deposição também pode ocorrer libertação de hidrogénio, sendo descrita pelas seguintes reacções [138]



ou



Durante o varrimento anódico, são visíveis dois pontos de cruzamento (Fig. 15 (b)) que indicam a formação de centros de crescimento estáveis à superfície do eléctrodo

[139]. O primeiro ponto (-1.25 V) corresponde ao potencial de nucleação e o segundo ponto (-1.15 V) corresponde ao potencial de equilíbrio [141].

O pico anódico A, que se encontra a -0.70 V vs Ag/AgCl, é atribuído, segundo a literatura, à oxidação do zinco metálico a Zn²⁺ [141]. Depois do pico A, a corrente anódica aproxima-se de zero, o que pode indicar que a maioria do depósito de zinco foi removida do substrato. Outros autores verificaram o mesmo comportamento em sistemas semelhantes [116,133].

No que diz respeito à formação do ombro C1, segundo a literatura, poderá estar relacionada com uma possível deposição de zinco “*underpotencial*” [142,143].

A figura 16 apresenta o estudo da variação de E_{λ} , para o eléctrodo de aço em ZnSO₄ 0.1 mol.dm⁻³ + MgSO₄ 0.2 mol.dm⁻³ + H₃BO₃ 0.15 mol.dm⁻³. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos entre 0.00 V e diferentes valores de E_{λ} .

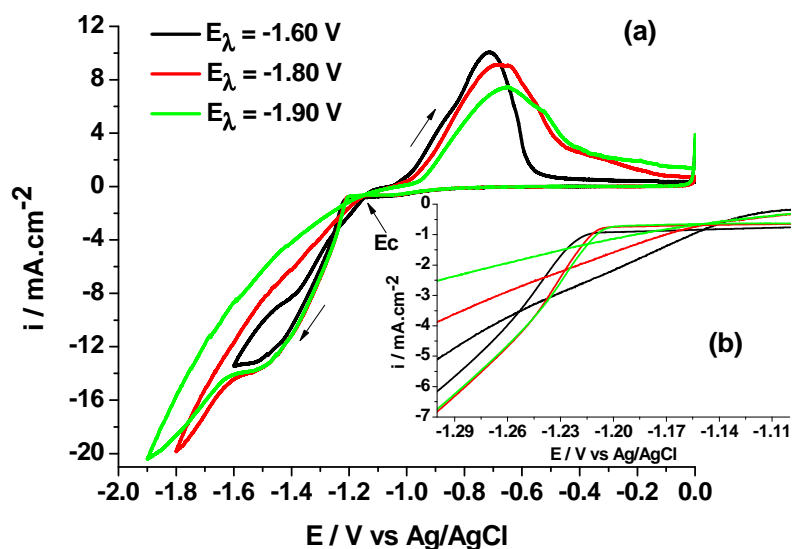


Figura 16 - (a) Voltamogramas cíclicos para o eléctrodo de aço de área 0.8 cm², em ZnSO₄ 0.1 mol.dm⁻³ + MgSO₄ 0.2 mol.dm⁻³ + H₃BO₃ 0.15 mol.dm⁻³, a pH 4. Velocidade de varrimento de 10 mV.s⁻¹. (b) Ampliação dos voltamogramas cíclicos na região de potencial de -1.10 V e -1.30 V vs Ag/AgCl.

Comparando os voltamogramas cíclicos apresentados, é possível afirmar que todos apresentam um pico catódico a um potencial aproximado de -1.50 V vs Ag/AgCl, e um

correspondente pico anódico a aproximadamente -0,70 V. Segundo a literatura, é possível afirmar que o pico catódico corresponde ao potencial de deposição do Zn, e o pico anódico corresponde ao potencial de oxidação do Zn metálico a iões Zn²⁺ [116,133], tal como já foi referido anteriormente.

A valores de E_{λ} mais negativos, nomeadamente, a partir de -1.60 V vs Ag/AgCl, a reacção de libertação do hidrogénio tem uma maior contribuição, pois há um aumento da intensidade de corrente, sendo semelhante ao registado na ausência de iões de Zn²⁺ (Fig.15 (a)). Por consequência, a reacção de deposição do Zn será desfavorecida, logo os picos correspondentes à oxidação do Zn terão uma intensidade de corrente menor, quanto mais negativo for o valor de E_{λ} [144].

3.2. Electrodeposição de Zn-TiO₂

A técnica de electrodeposição tem sido muito usada na preparação de compósitos de matriz metálica devido ao seu baixo custo e versatilidade. A possibilidade de incorporar numa matriz metálica nanopartículas inertes, que se encontram suspensas em solução, permite obter novos materiais com propriedades específicas podendo ser utilizando em áreas como mecânica, corrosão e ambiental [145,76].

As características dos compósitos são influenciadas pelos parâmetros de deposição, nomeadamente pelo perfil de corrente, pela composição da solução electrolítica, pela concentração de partículas e pela temperatura [95].

Existem vários métodos de electrodeposição em modo galvanostático, mas o método de electrólise pulsada reversa tem mostrado ter vantagens em relação à electrólise contínua: 1) a quantidade de nanopartículas num depósito metálico é superior, e 2) é possível aprisionar selectivamente nanopartículas com tamanhos

similares [84]. Este método consiste em aplicar um perfil de onda quadrada que é característico por quatro variáveis, densidade de corrente anódica (i_a), densidade de corrente catódica (i_c), tempo de duração do impulso anódico (t_a) e tempo de duração do impulso catódico (t_c) (Fig. 8). A aplicação de mudanças de corrente periódicas vão permitir controlar processos de electrocristalização, particularmente entre a nucleação e o crescimento dos cristais, assim como a própria incorporação das partículas [146].

Um dos parâmetros mais importantes num processo de deposição é o perfil de corrente aplicado. Assim, um dos objectivos deste trabalho foi estudar a influência da duração dos impulsos na electrodeposição de compósitos, a frequência de impulso que pode ser representada pela eq. 18, mantendo o *duty cycle* constante (eq. 19).

$$f = \frac{1}{t_a + t_c} \quad (18)$$

$$\gamma = \frac{t_c}{t_a + t_c} \quad (19)$$

Vários investigadores reportaram que obtinham uma maior incorporação de partículas a valores de frequência maiores, mantendo o mesmo valor de *duty cycle* [147].

Outros dos parâmetros igualmente importante para a electrodeposição de compósitos é a composição da solução electrolítica utilizada. Tanto o electrólito de suporte, a adição de aditivos como a presença de partículas pode influenciar todo o processo de electrodeposição.

O efeito dos iões Mg²⁺ no processo de electrodeposição do zinco foi tido em consideração uma vez que, estudos revelaram que a presença de sais de magnésio em soluções electrolíticas para a deposição de níquel pode ter efeitos controversos, ambos benéficos ou prejudiciais [148–151]. No entanto, diversos autores reportaram que a presença de MgSO₄ não tem qualquer influência no processo de electrodeposição de Zn e Co [152,153].

Já a influência de aditivos, em particular, o ácido bórico ainda é alvo de muita controvérsia. O ácido bórico revelou actuar como reagente tampão [154,155], catalisador [156,157], supressor da libertação de hidrogénio [158], acelera a velocidade de crescimento durante a deposição [159] e reduz a formação de filmes passivantes [160]. Desta forma, neste trabalho foi estudada a influência do ácido bórico no processo de electrodeposição do Zn bem como na incorporação de nanopartículas de TiO₂ na matriz metálica.

Compósitos que contenham nanopartículas de TiO₂ incorporadas são materiais com bastante interesse, uma vez que as propriedades semicondutoras do TiO₂ conferem aos compósitos propriedades possíveis de aplicar em fotocatalise e fotelectrocatalise, particularmente no tratamento de águas poluídas [58]. J. Fustes et al. [133] estudaram a influência da concentração de Zn²⁺ e partículas de TiO₂ na solução electrolítica para a electrodeposição de compósitos de Zn-TiO₂. Estes autores concluíram que altas concentrações de TiO₂ diminuem o tamanho cristalite da matriz metálica, uma vez que as partículas poderão estar a provocar modificações no crescimento e na nucleação das cristalites de zinco.

3.3. Efeito do perfil de onda aplicada

3.3.1. Condições Experimentais

As condições experimentais adoptadas para a preparação dos electrodepósitos, tiveram em consideração os resultados voltamétricos referidos em 3.1..

Estudos realizados anteriormente pelo nosso grupo de investigação, comprovaram que quanto maior for o valor da intensidade de corrente anódica maior

é a incorporação das partículas na matriz metálica e os electrodepósitos apresentam uma morfologia mais uniforme [161].

A influência da variação da frequência de impulso foi testada aplicando dois perfis de onda quadrada, cujas características se encontram apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores das variáveis características das ondas quadradas aplicadas.

Onda	i_a	i_c	i_m	t_a	t_c	$t_{dep\ total}$	Q	γ	f
quadrada	/ mA.cm ⁻²	/ mA.cm ⁻²	/ mA.cm ⁻²	/ ms	/ ms	/ ms	/ C	/ %	/ Hz
1	19	-19	6	8	16	100	30	67	42
2	19	-19	6	20	40	100	30	67	17

Para cada perfil de onda quadrada aplicado, preparam-se electrodepósitos de Zn e nanocompósitos de Zn-TiO₂. Foram preparadas réplicas de cada amostra, 3 a 4, de maneira a garantir a reprodutibilidade do método.

Os electrodepósitos obtidos, aplicando os perfis de onda quadrada 1 e 2, foram devidamente caracterizados por Análise Gravimétrica, Microscopia Óptica (OM), Difracção de raios-X (XRD), Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energias (EDS).

3.3.2. Resultados Experimentais

3.3.2.1. Análise Gravimétrica

Este tipo de análise permite ter noção da eficiência do processo de electrodeposição, tendo em conta as massas dos depósitos.

Na Tabela 3 estão apresentadas a massa e a espessura dos electrodepósitos obtidos para os dois tipos de onda quadrada aplicada e o rendimento do processo de electrodeposição.

Tabela 3 – Valores de massa, espessura para os electrodepósitos preparados aplicando dois tipos de onda quadrada e rendimento ao processo de electrodeposição.

Onda quadrada	Composição	$m_{\text{depósito}}$ / mg	$V_{\text{depósito}}$ / cm ³	espessura / μm	η / %
1	Zn	9.7 ± 0.35	0.00136	17.0	96.04
2	Zn	9.6 ± 0.07	0.00134	16.8	95.05
1	Zn-TiO ₂	9.6 ± 0.07	0.00134	16.8	95.05
2	Zn-TiO ₂	9.6 ± 0.85	0.00134	16.8	95.05

O cálculo do volume considerou apenas o valor de densidade do Zn, 7.14 g.cm⁻³ (a 25 °C), desprezando a densidade das partículas de TiO₂. Para a espessura teve-se em conta a área dos electrodepósitos, 0.8 cm² e para o rendimento do processo de electrodeposição considerou-se uma massa teórica de 10.1 mg, calculada através da lei de Faraday (eq. 20):

$$m = \frac{M \times I \times t}{n \times F} \quad (20)$$

onde m é a massa teórica depositada, M a massa molar do zinco, I a intensidade de corrente média aplicada, t o tempo de deposição, n o número de electrões envolvido no processo e F a constante de Faraday (96500 C).

Através dos dados apresentados na Tabela 3, é possível afirmar que os electrodepósitos preparados, tanto pelo perfil de onda quadrada 1 como pelo 2, apresentam uma espessura semelhante de aproximadamente 17 μm. Com rendimentos próximos de 95 %, é possível assegurar que o método de electrodeposição, usado é eficiente, uma vez que houve uma fraca contribuição da produção de hidrogénio que compete com a deposição metálica [133].

3.3.2.2. Microscopia Óptica (OM)

A Microscopia Óptica (OM) permite observar a superfície de electrodepósitos, a sua uniformidade e possíveis imperfeições macroscópicas.

Na Figura 17 mostram-se imagens de OM de electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ preparados aplicando ondas quadradas de diferentes frequências.

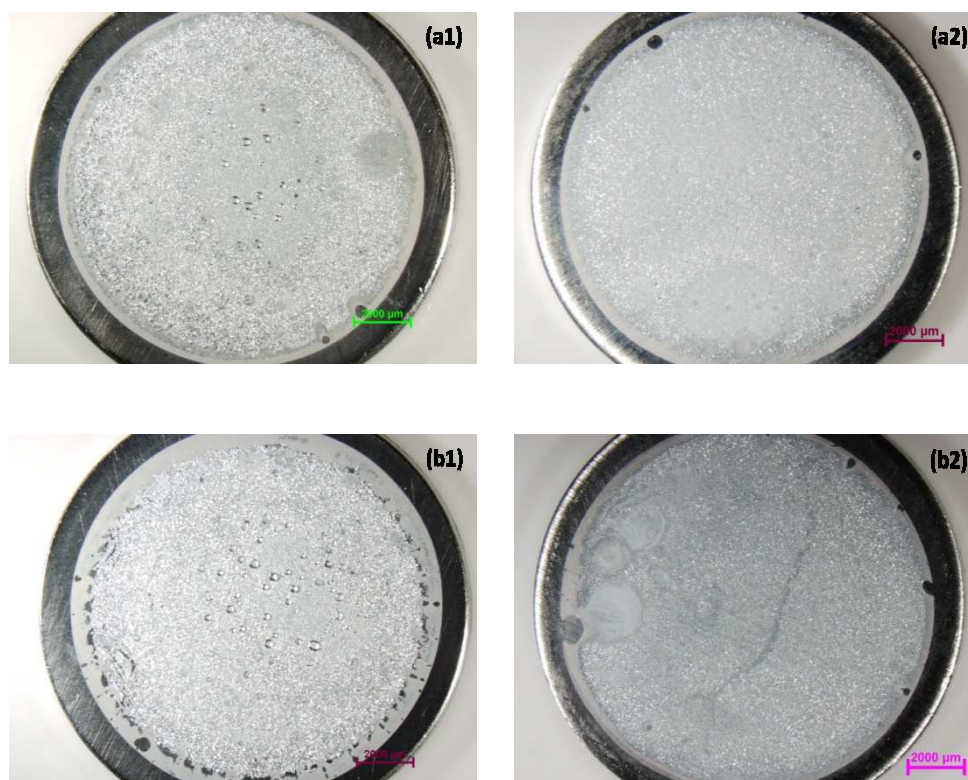


Figura 17 – Imagens de OM dos electrodepósitos preparados aplicando o perfil de onda quadrada com $f = 42$ Hz: (a1) Zn, (a2) Zn-TiO₂; e $f = 17$ Hz: (b1) Zn, (b2) Zn-TiO₂.

Os electrodepósitos de Zn preparados por ambos os perfis aplicados apresentam uma superfície brilhante, e são visíveis marcas resultantes da libertação de hidrogénio, sendo estas mais abundantes para o electrodepósito de Zn preparado com a f de 17 Hz.

Os nanocompósitos de Zn-TiO₂ preparados, apresentam uma superfície baça e uniforme em todo o substrato de aço. No nanocompósito de Zn-TiO₂ preparado com uma f de 17 Hz são visíveis marcas de bolhas formadas à superfície do depósito,

podendo ser resultantes da libertação de hidrogénio durante o processo de electrodeposição.

Após a comparação entre os electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ obtidos através da aplicação de dois tipos de perfil de onda quadrada, pode-se afirmar que a frequências mais altas, a reacção da libertação do hidrogénio é mais controlada, sendo mais visível na deposição dos compósitos. A altas frequências, os tempos de impulso catódico e anódico são pequenos, havendo menor tempo para que ocorra libertação de hidrogénio, sendo facilitada a baixas frequências. As variações do valor de pH das soluções electrolíticas, comprovaram a maior libertação de hidrogénio a baixas frequência, uma vez que obtiveram-se valores pH altos (próximos de 6) após as deposições. Por sua vez, altas frequências permitem uma maior incorporação de partículas, minimizando a reacção de libertação de hidrogénio. Outros autores obtiveram resultados semelhantes para compósitos de Cu-Al₂O₃ e Ni-Al₂O₃ [162].

3.3.2.3. Difracção de Raios-X (XRD)

A caracterização estrutural dos electrodepósitos foi realizada através da técnica de difracção de raios-X. Com esta técnica tem-se informação quanto à cristalinidade do electrodepósito, o crescimento preferencial, o tamanho de cristalite e a incorporação das partículas de TiO₂.

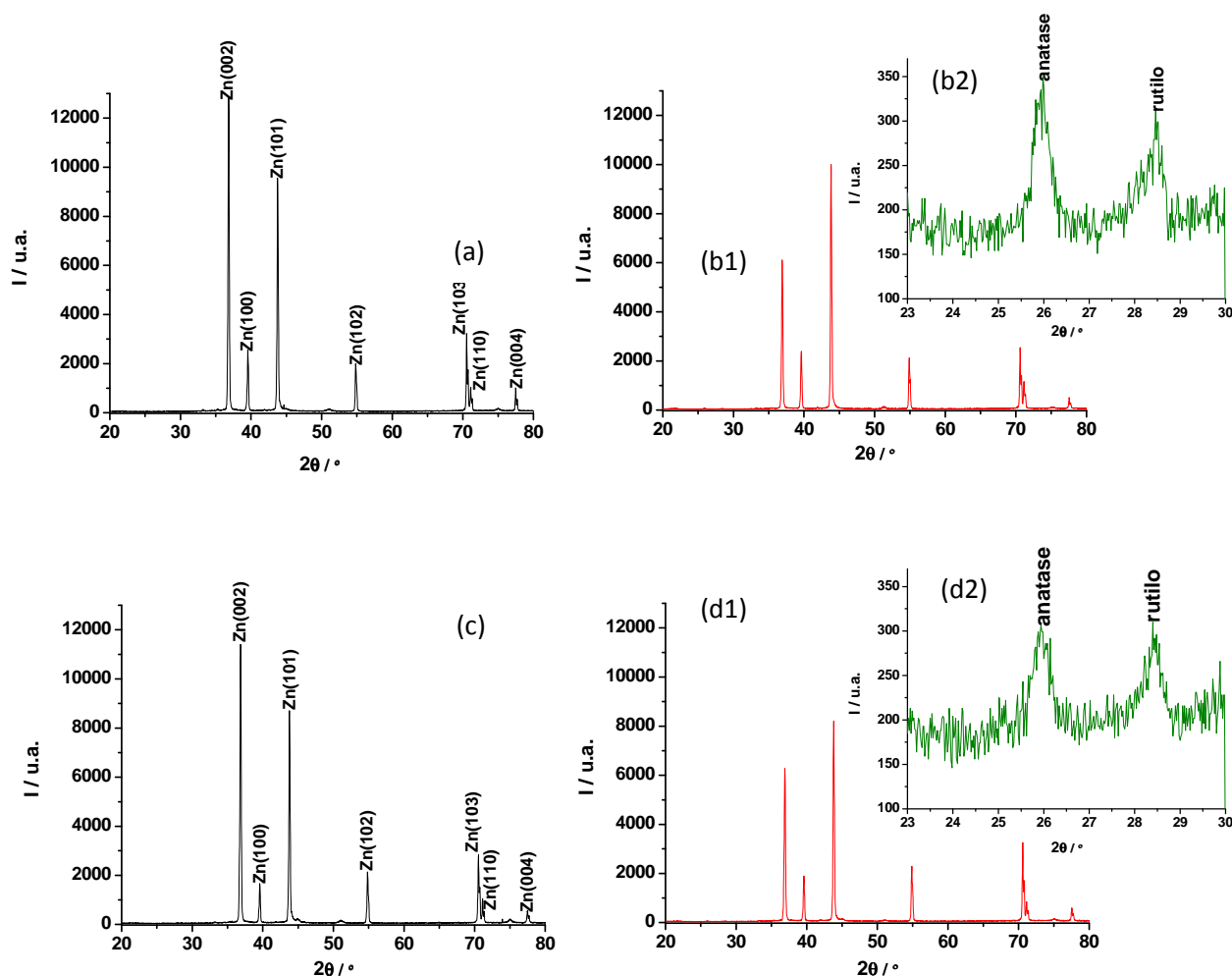


Figura 18 – Difractogramas dos electrodepositos obtidos com o perfil de onda quadrada 1: (a) Zn, (b1) Zn-TiO₂ e (b2) ampliação do intervalo de 2θ entre 23° e 30°, e para o perfil de onda quadrada 2: (c) Zn, (d1) Zn-TiO₂ e (d2) ampliação do intervalo de 2θ entre 23° e 30°.

As linhas de difracção observadas, em todos os difractogramas representados na Figura 18, correspondem à estrutura hexagonal do Zn [163].

Ao comparar os diferentes electrodepositos, observa-se que o plano (002) é o plano preferencial no crescimento do electrodeposito de Zn [164,165]. Em presença de partículas de TiO₂, o plano de intensidade máxima modifica-se, passando a ser o plano (101) [101]. Também é possível observar, para os nanocompositos de Zn-TiO₂, a diminuição da intensidade das linhas de difracção, relativamente aos electrodepositos de Zn preparados em condições análogas [133]. Segundo a literatura, o desenvolvimento de diferentes texturas pode ocorrer durante o crescimento dos

electrodepósitos. Este desenvolvimento é consequência de diferenças de energia à superfície, que são responsáveis pelo crescimento selectivo dos grãos que têm a menor energia livre de superfície [166]. Estas constatações levam a afirmar que, a presença das partículas não só modifica a orientação do crescimento da matriz metálica como pode inibir o crescimento da matriz metálica [133,167,168].

Tendo em conta os perfis de onda aplicados, os electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ preparados a partir do perfil com a frequência de 42 Hz, apresentam maior intensidade das linhas de difracção, relativamente aos electrodepósitos preparados a partir do perfil com a frequência de 17 Hz. Nos nanocompósitos de Zn-TiO₂, observam-se as linhas de difracção das fases anatase e rutilo, no intervalo de 2θ de 23° a 30° [169], o que confirma a formação do compósito Zn-TiO₂ [101]. Se comparar as intensidades destas linhas de difracção, verifica-se que o nanocompósito de Zn-TiO₂ preparado com uma frequência de 42 Hz apresenta um ligeiro aumento da intensidade da linha de difracção referente à anatase, relativamente ao nanocompósito preparado com uma frequência de 17 Hz. Pode-se então concluir que, com maiores frequências de impulso obtém-se electrodepósitos mais cristalinos e nanocompósitos com uma maior incorporação de partículas de TiO₂, nas condições estudadas.

O tamanho de cristalite também é influenciado pela frequência de impulso do processo de electrodeposição, tal como se pode verificar na Figura 19.

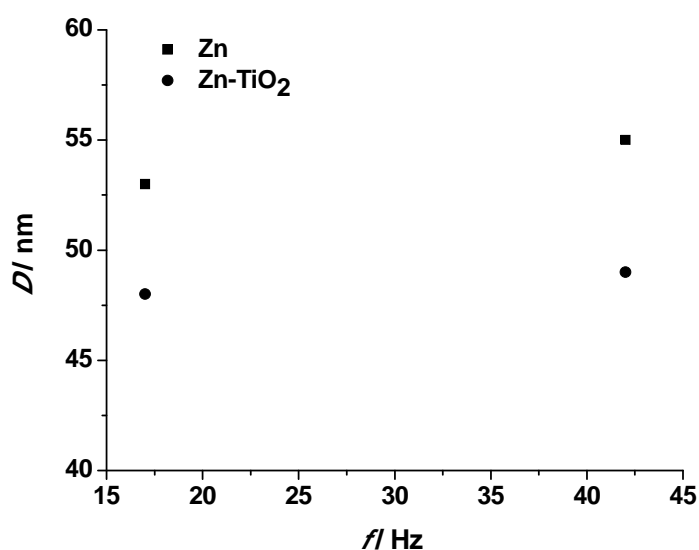


Figura 19 – Efeito da frequência de pulso no tamanho de cristalite da matriz metálica.

A média do tamanho de cristalite do zinco, D , foi estimada considerando a largura a meia-altura das três linhas de difracção do zinco mais intensas, (002), (100) e (101), usando a equação de Scherrer representada pela eq. 11. Não se realizou a correcção instrumental com o padrão de Si, pois este apresenta uma largura de cristalite na mesma ordem de grandeza que o zinco dos electrodepósitos estudados.

De acordo com a Figura 19, observa-se de um modo geral que, a maiores valores de frequência de pulso, obtém-se um maior tamanho de cristalite. De acordo com a literatura, seria de esperar um comportamento oposto, uma vez que a uma frequência de pulso superior, os cristais teriam menos tempo para crescer durante o pulso catódico, esperando-se uma diminuição no tamanho de cristalite. Desta forma, não é possível tirar nenhuma conclusão quanto à influência da frequência de pulso no tamanho de cristalite.

No entanto, na Figura 19 também se verifica que, independentemente da frequência de pulso, a presença de partículas de TiO₂, diminui o tamanho de cristalite. De acordo com a teoria da electrodeposição metálica [170], o processo de

deposição é um processo de competição entre os iões Zn²⁺ e as partículas pelos locais activos para a incorporação de átomos de zinco na rede. A adsorção ou incorporação destas partículas nos locais activos de crescimento de cristais, irá inibir o crescimento de cristais metálicos, obtendo-se por consequência estruturas de granularidade fina [171]. Outros investigadores obtiveram resultados concordantes para sistemas semelhantes aos estudados [161].

3.3.2.4. Microscopia Electrónica de Varrimento /Espectroscopia de Dispersão de Energias (SEM/EDS)

A caracterização morfológica e a análise química dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂, preparados pelos perfis de onda quadrada diferentes, foram realizadas por SEM e EDS, respectivamente.

A técnica de SEM permite ter informação sobre a morfologia dos electrodepósitos, o tamanho de grão, a distribuição das nanopartículas e a sua incorporação, quando as amostras são observadas em corte transversal.

Nas figuras 20 e 21 estão representadas as imagens de SEM dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂, respectivamente, obtidos a partir dos diferentes tipos de onda quadrada aplicados.

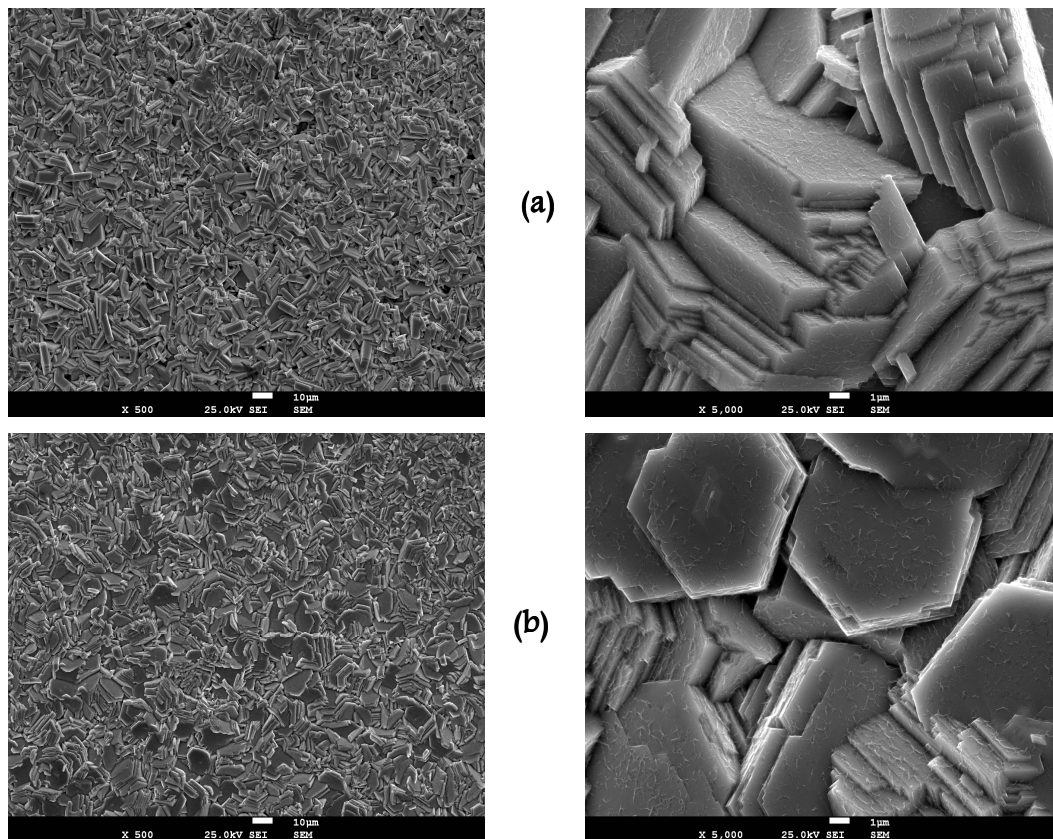


Figura 20 – Imagens de SEM dos electrodepósitos de Zn preparados aplicando: (a) perfil com $f = 42$ Hz e (b) perfil com $f = 17$ Hz.

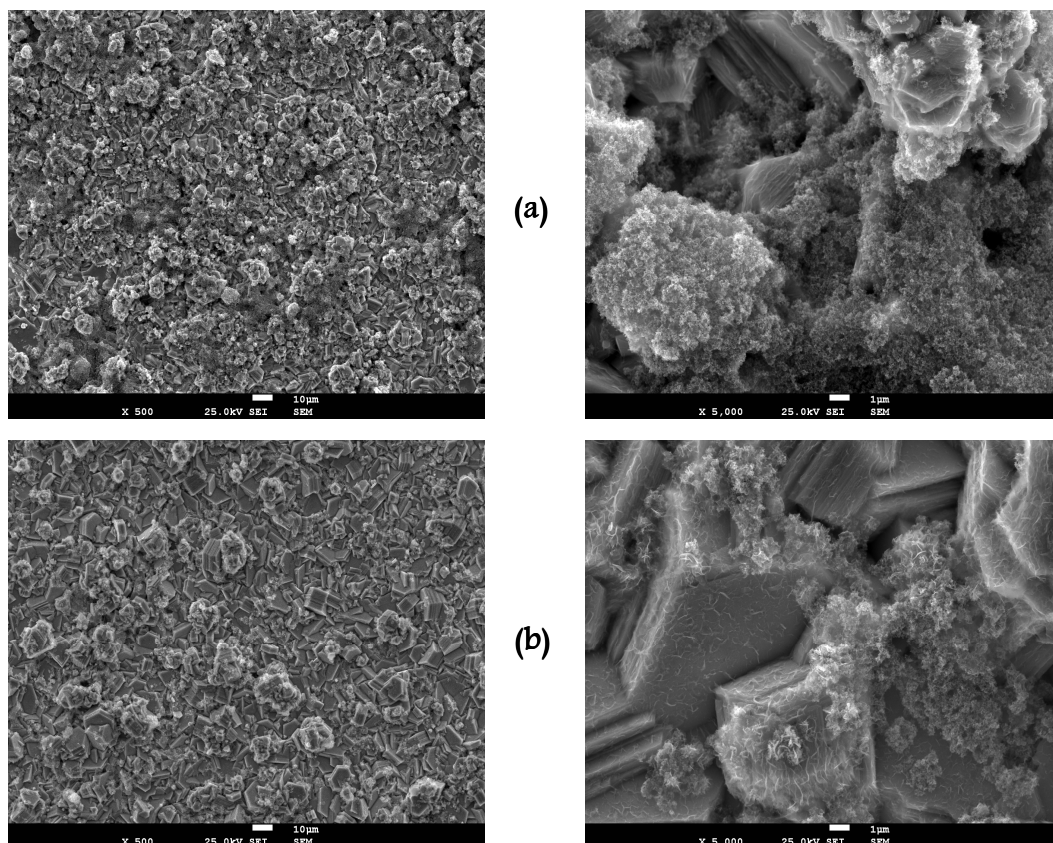


Figura 21 – Imagens de SEM dos nanocompósitos de Zn-TiO₂ preparados aplicando: (a) perfil com $f = 42$ Hz e (b) perfil com $f = 17$ Hz.

Se comparar as imagens de SEM das Figuras 20 e 21, são visíveis as diferenças de morfologia devido à presença das partículas de TiO₂ [133]. Os electrodeósitos de Zn apresentam uma morfologia regular e mais organizada, enquanto que os nanocompósitos de Zn-TiO₂ são morfologicamente mais irregulares, com formação de aglomerados à superfície.

Em termos de tamanho de grão, os electrodeósitos de Zn apresentam um tamanho de grão maior quando comparado com os nanocompósitos de Zn-TiO₂, o que está de acordo com a literatura [161,172].

Pode-se então concluir que, a incorporação de partículas de TiO₂ permite obter nanocompósitos com um menor tamanho de grão, estando os resultados de acordo com estudos realizados anteriormente pelo nosso grupo de investigação [133,161].

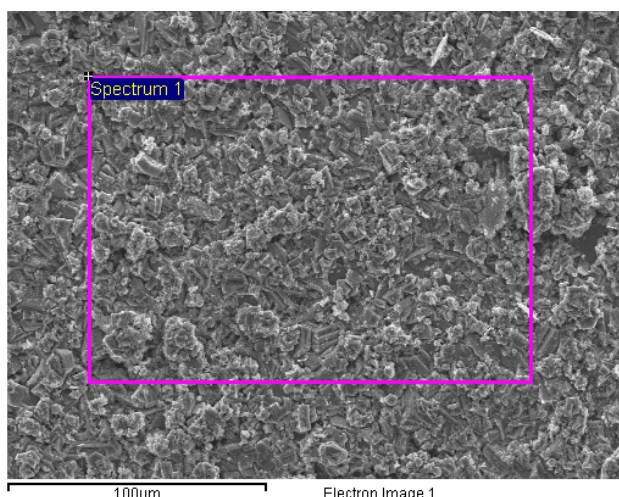
Se comparar os nanocompósitos de Zn-TiO₂ obtidos a partir da aplicação do perfil com a $f = 42$ Hz, observa-se que incorporam-se mais partículas de TiO₂, do que naqueles obtidos pela aplicação do perfil com $f = 17$ Hz, e por consequência, formam-se mais aglomerados à superfície [162].

A partir da análise de SEM conclui-se que, as partículas de TiO₂ promovem a diminuição do tamanho de grão da matriz metálica e tornam a superfície mais irregular. Também é possível concluir que, a maiores frequências de impulso, visivelmente ocorre uma maior incorporação de partículas de TiO₂. M. S. Chandrasekar et al. [147] comprovou esta constatação para a electrodeposição de vários metais e ligas.

A técnica de EDS complementa a análise de SEM dando informação qualitativa/semiquantitativa da composição dos electrodeósitos.

Elementos	Atômica %
C K	24.05
O K	14.36
Ti K	0.97
Fe K	0.30
Zn K	60.32

(a)



Elementos	Atômica %
C K	16.65
O K	17.47
Ti K	0.89
Fe K	0.25
Zn K	64.74

(b)

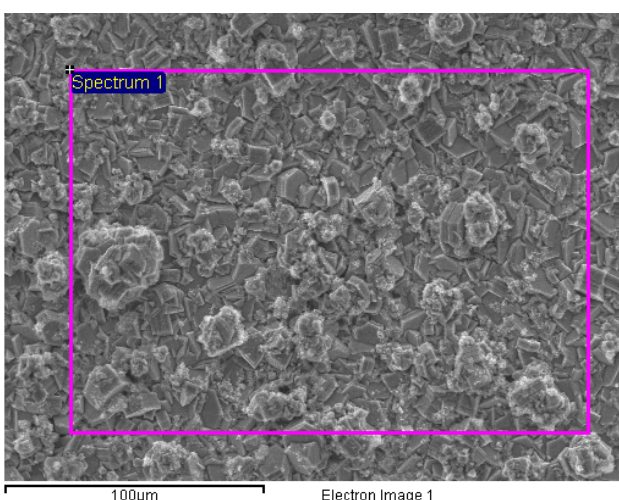


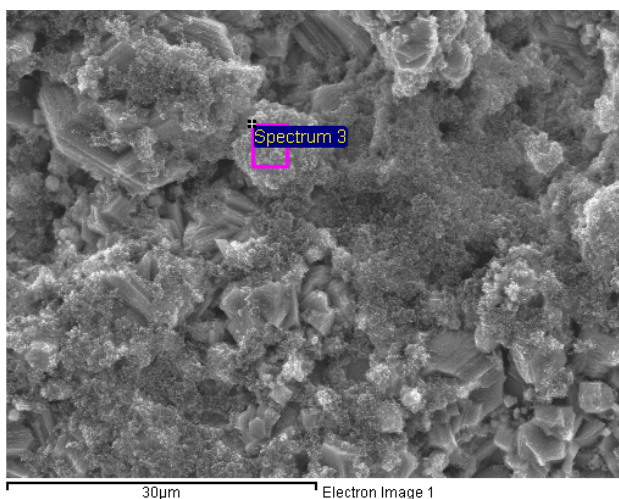
Figura 22 – Valores das percentagens atômicas dos elementos, detectados através da análise de EDS em área, para os nanocompósitos de Zn-TiO₂ preparados aplicando perfis de onda quadrada com (a) $f = 42$ Hz e (b) $f = 17$ Hz.

Analisando as percentagens atômicas dos elementos, observa-se que para os nanocompósitos de Zn-TiO₂ (Fig. 22 (a)) apresentam maior percentagem de Ti e menor percentagem de Zn, relativamente à Fig. 22 (b), o que está de acordo com a literatura [101]. A diferença de valores, embora não sendo muito significativa, já revela indícios de que a superfície dos nanocompósitos preparados a uma frequência de impulso próximo de 42 Hz, apresentam mais partículas de TiO₂.

Para uma análise mais pormenorizada, foi realizada uma análise de EDS pontual às superfícies dos nanocompósitos de Zn-TiO₂ preparados através dos dois perfis de onda quadrada aplicados (Fig. 23).

Elementos	Atômica %
C K	11.33
O K	48.38
Ti K	10.35
Fe K	0.10
Zn K	29.61
Total	

(a)



Elementos	Atômica %
C K	14.23
O K	43.27
Ti K	5.03
Fe K	0.19
Zn K	37.27
Totals	

(b)

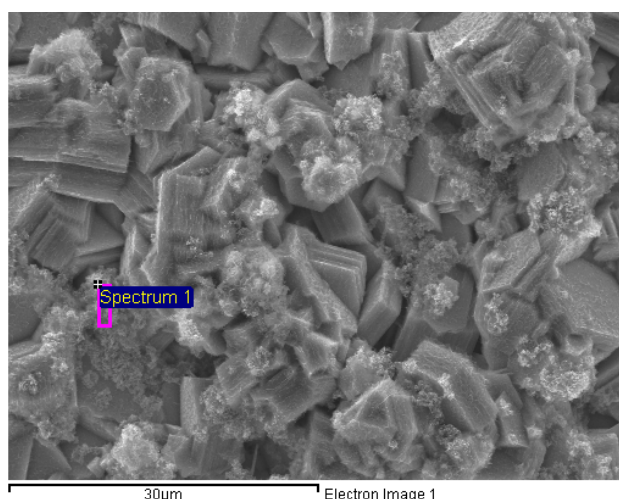


Figura 23 – Valores das percentagens atômicas dos elementos, detectados através da análise de EDS pontual, para os nanocompósitos de Zn-TiO₂ preparados aplicando perfis de onda quadrada com (a) $f = 42$ Hz e (b) $f = 17$ Hz.

Os resultados obtidos para a Fig. 23 confirmam os resultados obtidos na Fig. 22, uma vez que as percentagens atômicas de Ti para os electrodeósitos de Zn-TiO₂ preparado com uma f de 42 Hz são novamente superiores do que para frequência inferiores.

3.3.3. Conclusões

Dos resultados obtidos por OM, XRD e SEM/EDS pode-se concluir que as partículas têm grande influência tanto na estrutura e morfologia da matriz metálica, como na reacção de libertação de hidrogénio. Constatou-se também que a valores de frequência elevados obtém-se electrodepositos de Zn-TiO₂ mais cristalinos e com uma maior incorporação de partículas.

3.4. Efeito da composição da solução electrolítica

3.4.1. Condições Experimentais

O estudo da influência da composição da solução electrolítica no comportamento da electrodeposição de Zn e Zn-TiO₂ foi realizado numa primeira fase, recorrendo a uma análise pormenorizada dos sistemas suporte/solução electrolítica através do estudo voltamétrico. Após a optimização das condições de electrodeposição, procedeu-se à deposição e caracterização dos filmes obtidos.

Para além do estudo do efeito do ácido bórico na electrodeposição do Zn, também foi estudado o efeito das partículas de TiO₂ na deposição do compósito. Para tal, às diferentes soluções electrolíticas estudadas foram adicionadas partículas de TiO₂, variando a sua concentração entre 0, 1 e 10 g.dm⁻³. Neste caso, o estudo foi seguido por voltametria linear, num intervalo de potencial de 0 a -1.7 V vs Ag/AgCl e a uma velocidade de varrimento de 2 mV.s⁻¹.

Para averiguar a influência do ácido bórico na electrodeposição do Zn, analisaram-se várias soluções electrolíticas cujas composições se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição das soluções electrolíticas estudadas. Todas as soluções continham MgSO₄.7H₂O 0.2 mol.dm⁻³.

Solução	Concentração / mol.dm ⁻³	
	[ZnSO ₄ .7H ₂ O]	[H ₃ BO ₃]
1	0.00	0.00
2		0.05
3		0.10
4		0.15
5		0.20
6	0.10	0.00
7		0.05
8		0.10
9		0.15
10		0.20

Todas as soluções electrolíticas foram analisadas num intervalo de potencial de 0.0 V a diferentes valores de E_{λ} , nomeadamente, -1.6, -1.7, -1.8 e -1.9 V vs Ag/AgCl. A velocidade de varrimento foi de 10 mV.s⁻¹.

Após o estudo voltamétrico dos vários sistemas suporte/solução electrolítica, prepararam-se electrodepósitos de Zn com as soluções 6 a 10 (Tabela 4), para os quais foi aplicado o perfil de onda quadrada com f de 42 Hz, visto ter sido o perfil que apresentou os melhores resultados para a electrodeposição de Zn e Zn-TiO₂.

Para cada sistema foram preparadas réplicas (3 a 4) de modo a garantir a reprodutibilidade do método. Todos os electrodepósitos foram devidamente caracterizados por análise gravimétrica, OM, XRD e SEM.

3.4.2. Estudo Voltamétrico

3.4.2.1. Efeito do ácido bórico na electrodeposição do Zn

Efeito do ácido bórico na ausência de iões Zn²⁺

Na Figura 24, estão representados os voltamogramas cíclicos para o eléctrodo de aço, nas soluções 1 a 5. O intervalo de potencial usado para a obtenção dos voltamogramas foi de 0 a -1.4 V vs Ag/AgCl, e o pH de todas as soluções foi ajustado para 4.

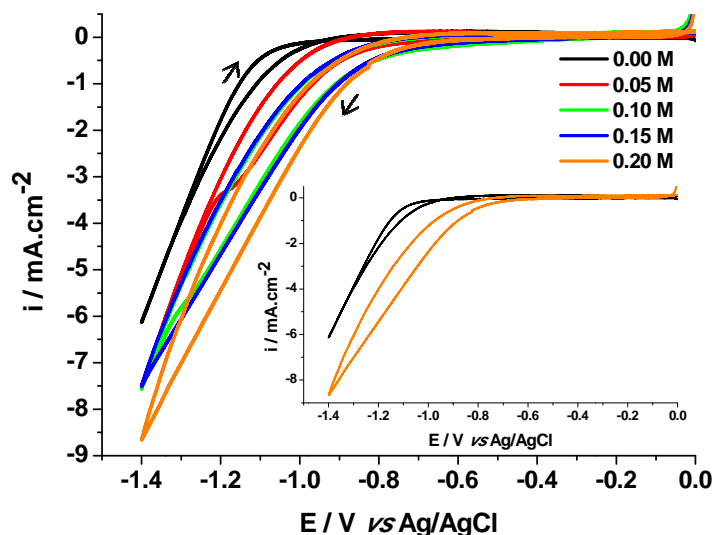


Figura 24 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eléctrodo de aço, nas soluções 1 a 5, a pH 4. Intervalo de potencial de 0 a -1.4 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varrimento de 10 mV.s⁻¹.

Da análise dos voltamogramas pode-se constatar que a diferentes concentrações de ácido bórico, o sistema aço/solução electrolítica apresenta comportamentos distintos. Em todos os voltamogramas verifica-se que a determinado valor de potencial, a densidade de corrente catódica tende a aumentar significativamente, resultante da libertação do hidrogénio [116].

Constatou-se ainda que a presença de ácido bórico na solução electrolítica não alterou a forma do perfil voltamétrico mas promoveu a reacção da libertação do hidrogénio. Esta afirmação baseia-se na diminuição do potencial a que ocorre a reacção da libertação do hidrogénio e do aumento da densidade de corrente catódica. De acordo com a literatura, este resultante estão concordantes [173]. Na ausência de ácido bórico o potencial ao qual começa a libertação do hidrogénio é de -1.05 V vs Ag/AgCl enquanto que na presença de 0.20 mol.dm⁻³ de ácido bórico esse valor diminui para -0.7 V vs Ag/AgCl, assim como a densidade de corrente catódica aumenta de -6,2 mA.cm⁻² para -8,7 mA.cm⁻², respectivamente. Este tipo de comportamento está em concordância com N. Zech et al., que verificou a influência do ácido bórico em meio sulfato, em substratos de cobre [174]. Y. Wu et al [173] realizaram um estudo semelhante, mas em substratos de ferro, indicando que o ácido bórico pode adsorver-se fortemente ao cátodo e actuar como surfactante. Eles sugerem que o ácido bórico à superfície do cátodo torna-se numa membrana de absorção, que pode retardar a libertação do hidrogénio e favorecer a deposição de iões metálicos. Outros investigadores observaram um efeito semelhante para soluções de Na₂SO₄, do qual concluíram que a adição do ácido bórico diminui o potencial de decomposição da água [158, 175].

Efeito do ácido bórico na presença de iões Zn²⁺

Na Figura 25 estão representados os voltamogramas cíclicos para o substrato de aço, obtidos a diferentes valores de potencial de E_λ , na ausência de ácido bórico.

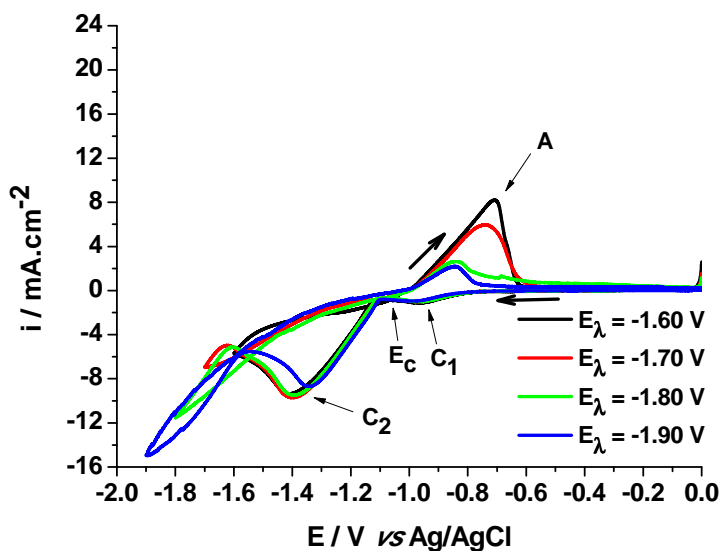


Figura 25 – Voltamogramas cíclicos para o eléctrodo de aço em 0.1 mol.dm⁻³ ZnSO₄ + 0.2 mol.dm⁻³ MgSO₄, a pH 4, mostrando o efeito de E_λ : -1.60, -1.70, -1.80 e -1.90 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varrimento de 10 mV.s⁻¹. Os voltamogramas foram obtidos sem compensação da queda ôhmica.

Os voltamogramas cíclicos apresentam todos um “ombro” C1 que poderá ser atribuído à libertação do hidrogénio, um pico catódico C2, correspondente à redução do zinco e o respectivo pico anódico A da oxidação do zinco. Como foi discutido no subcapítulo anterior, diversos autores verificaram um comportamento semelhante para os substratos de aço, prata, ouro e platina [116,176–181]. Todos os voltamogramas cíclicos apresentam o pico catódico C2 centrado em -1.4 V vs Ag/AgCl à excepção do voltamograma cíclico obtido no intervalo de potencial de 0 a -1.9 V. Este apresenta um desvio do pico catódico C2 para valores menos negativos, podendo ser resultante de uma alteração na superfície do substrato ou de uma limpeza mal conseguida entre ensaios, sendo desta forma o ensaio desprezado para fins comparativos. O potencial de cruzamento (E_c) permanece constante quando o potencial E_λ varia entre -1.6 a -1.8 V

vs Ag/AgCl. Este tipo de resultado também foi obtido por Diaz-Arista et al. para a electrodeposição do Zn em Pt [182]. Segundo Fletcher et al. este resultado indica que a nucleação do Zn é limitada pela transferência de carga nas condições experimentais [139]. De acordo com o modelo desenvolvido por estes autores, o potencial de cruzamento é igual ao potencial de redução-oxidação, podendo-se assumir que o potencial de equilíbrio para o Zn/Zn²⁺ é -1.05 V vs Ag/AgCl. Este valor é mais negativo que o calculado através da equação de Nernst ($-0.97 \text{ V vs Ag/AgCl}$)², devido ao sobrepotencial de cristalização relativo ao substrato de aço [116].

Tomando agora em consideração a região anódica, verifica-se que cada voltamograma cíclico apresenta um comportamento diferente nesta região. Se se considerar que a oxidação do Zn foi praticamente total, ou seja, após o pico anódico A a densidade de corrente se aproximou de 0 mA.cm⁻², então toda a área delimitada pelo pico anódico corresponde à quantidade de Zn que foi depositado durante o processo catódico. Assim, quando variamos o potencial E_λ para valores mais negativos, ocorre um decréscimo do pico anódico acompanhado de um desvio do potencial de pico para valores mais negativos, isto devido a uma maior facilidade de dissolução do depósito [116]. O decréscimo do pico anódico com a variação do potencial E_λ está associado ao que ocorre na região catódica.

Como já foi constatado por diversos investigadores, na região catódica de um processo de electrodeposição ocorre em geral uma reacção paralela à deposição metálica, a reacção da libertação do hidrogénio, que por vezes dificulta o processo de deposição diminuindo a sua eficiência. Ao analisar a parte catódica dos voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema estudado, verificou-se que quando se variou o potencial E_λ para valores mais negativos a reacção da libertação do

² Este valor foi calculado considerando o valor do potencial padrão do par redox Zn/Zn²⁺ -0.76 V vs NHE.

hidrogénio passou a ser predominante, pois os voltamogramas a potenciais mais negativos que -1.6 V apresentam um comportamento semelhante ao sistema na ausência de iões Zn²⁺ (Fig. 24, solução 1). Devido a esta predominância, e como o que ocorre na região anódica é reflexo do resultado obtido na região catódica, é possível propor duas hipóteses de como funciona o sistema em estudo.

Assim, a primeira hipótese será baseada na dissolução do zinco. A formação de “bolhas” de hidrogénio que se alojam à superfície do eléctrodo, irão dificultar a dissolução do zinco depositado, obtendo uma menor densidade de carga anódica, a densidade de corrente não se aproximará de zero, uma vez que poderão existir possíveis vestígios de depósito à superfície do substrato de aço. A segunda hipótese tem como base a deposição do zinco. Se durante a deposição do zinco ocorrer a adsorção de hidrogénio à superfície do eléctrodo, esta adsorção irá impedir a própria deposição do zinco, obtendo-se uma quantidade de depósito menor, logo menor densidade de carga anódica [184]. Após um estudo pormenorizado do papel do hidrogénio nos processos de electrodeposição, D. R. Gabe considerou que é possível ocorrer as duas hipóteses em simultâneo, onde as “bolhas” de hidrogénio ao serem adsorvidas à superfície vão criar poros nos depósitos, impedindo assim a deposição do zinco [138]. Com o objectivo de esclarecer o processo de deposição do Zn, realizou-se um estudo voltamétrico semelhante em substratos de Ti e de carbono vítreo, Figura 26.

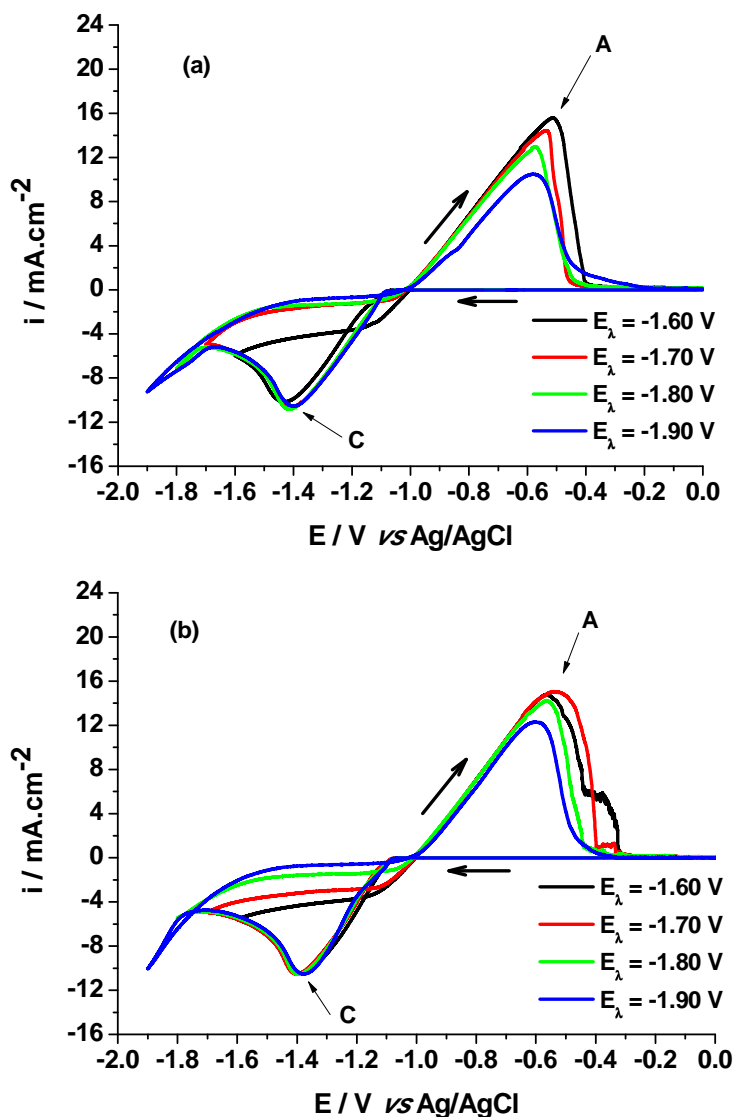


Figura 26 – Voltamogramas cíclicos do sistema 0.1 mol.dm⁻³ ZnSO₄ + 0.2 mol.dm⁻³ MgSO₄ para os substratos de: a) Ti e b) Carbono Vítreo, a pH 4. Os potenciais E_{λ} aplicados foram -1.6, -1.7, -1.8 e -1.9 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varrimento de 10 mV.s⁻¹. Os voltamogramas foram obtidos sem compensação da queda ôhmica.

Os voltamogramas cíclicos representados na Figura 26, para os substratos de Ti e de Carbono Vítreo apresentam todos um pico catódico centrado no potencial -1.4 V vs Ag/AgCl, potencial ao qual ocorre a redução do Zn²⁺, e um pico anódico respectivo atribuído à oxidação do Zn.

Se compararmos os voltamogramas cíclicos da Figura 26 com os da Figura 25 pode-se verificar que estes apresentam um deslocamento semelhante do pico anódico

para valores de potencial mais negativos. Também é possível constatar que para cada substrato, a partir de um determinado valor de potencial E_{λ} , a reacção da libertação do hidrogénio começa a ser predominante, mas a resposta do sistema depende do tipo de substrato.

A Tabela 5 apresenta as densidades de carga anódica dos voltamogramas cíclicos obtidos para os três substratos.

Tabela 5 – Valores de densidade de carga anódica do sistema 0.1 mol.dm⁻³ ZnSO₄ + 0.2 mol.dm⁻³ MgSO₄, para os substratos de aço, Ti e carbono vítreo, nos diferentes valores de E_{λ} . * Valor a desprezar.

E_{λ} / V vs Ag/AgCl	q_a / mC.cm ⁻²		
	Aço	Ti	Carbono Vítreo
-1.6	154.5	436.1	502.9*
-1.7	126.5	375.2	521.2
-1.8	67.6	355.8	435.4
-1.9	33.5	338.3	359.8

Da análise da Tabela 5, pode-se observar que as densidades de carga anódica apresentam valores diferentes consoante o tipo de substrato, mas no entanto a sua diminuição com a deslocação do potencial E_{λ} para valores mais negativos é concordante nos três tipos de substrato. A obtenção de valores de densidade de carga anódica diferentes para o mesmo intervalo de potencial está relacionada com a estabilidade do depósito conforme o substrato usado. Como o carbono vítreo é um substrato inerte [100], até atingirmos o valor de potencial -1.8 V, a reacção predominante na região catódica é a de redução do Zn²⁺, logo toda a densidade de carga anódica é devida à quantidade de zinco depositado. Nos outros dois substratos, como se tratam de metais, a região de potencial onde ocorre a reacção de libertação de

hidrogénio é mais extensa do que para o carbono vítreo. Por consequência, haverá menos redução de Zn²⁺ devido à reacção concorrente, reflectindo-se na densidade de carga anódica.

A verdadeira função do aditivo ácido bórico tem sido motivo de controvérsia por parte de diversos investigadores e por isso têm sido propostas várias funcionalidades. Para se perceber melhor qual a função do ácido bórico no processo de electrodeposição do Zn registaram-se voltamogramas cíclicos de soluções electrolíticas com diferentes concentrações de ácido bórico (Fig. 27 e Fig. 28).

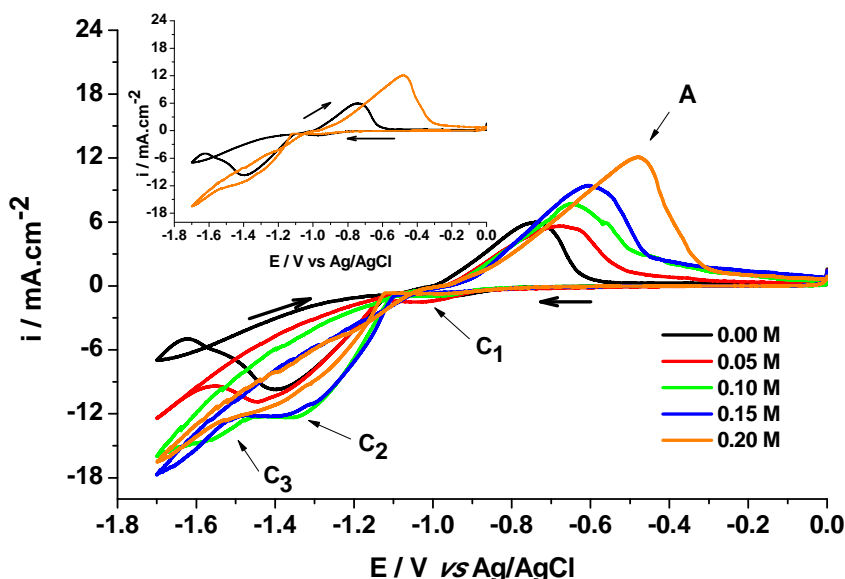


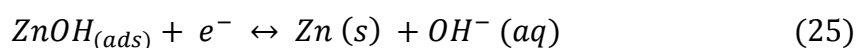
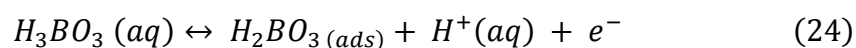
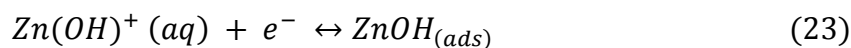
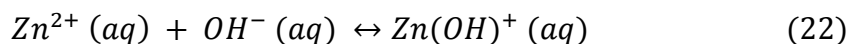
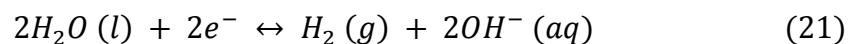
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eléctrodo de aço, nas soluções 6 a 10. Intervalo de potencial de 0 a -1.7 V vs Ag/AgCl, a pH 4. Velocidade de varrimento de 10 mV.s⁻¹. Ampliação: comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença de 0.20 mol.dm⁻³ de H₃BO₃.

Após a análise do sistema aço/ZnSO₄ 0.1 mol.dm⁻³ + MgSO₄ 0.2 mol.dm⁻³ na ausência de ácido bórico, realizou-se um estudo voltamétrico do mesmo sistema mas com a adição de ácido bórico com diferentes concentrações. Dos vários potenciais E_L aplicados, escolheu-se o valor de potencial -1.7 V vs Ag/AgCl para ser o potencial de inversão, visto ser o valor de potencial ao qual o sistema apresenta uma libertação de hidrogénio reduzida.

Uma primeira percepção a tirar da análise dos voltamogramas cíclicos das Figuras 27 e 28 é a alteração da forma do ciclo voltamétrico com a adição de H₃BO₃, indicando que a natureza deste aditivo afecta a deposição do Zn e o processo de dissolução. Os dois pontos de cruzamento na região catódica são evidentes em todos os sistemas, indicando que ocorre nucleação e crescimento de centros de Zn. Para além destas observações, o “ombro” C1 que é visível para o sistema na ausência de H₃BO₃ também aparece em todos os sistemas na presença de H₃BO₃, sugerindo que neste intervalo de potencial, a presença do aditivo não afecta o processo de redução. De acordo com A. Gomes et al. [116], este tipo de comportamento é semelhante ao resultante na presença de surfactantes durante processos de deposição do Zn, em substrato de aço. Observa-se também, na presença de ácido bórico, a formação de dois picos catódicos, C₂ e C₃, sendo mais salientes para determinadas concentrações de ácido bórico. Portela et al. [185] obtiveram um comportamento semelhante ao estudarem o efeito do ácido picólinico no mecanismo de electrodeposição do cobre. Segundo Portela et al., esta formação de vários picos catódicos está associada com a adsorção do aditivo ao substrato, bloqueando irregularidades da superfície.

Analisando em pormenor os voltamogramas cíclicos da Fig. 27, é possível constatar que em presença de 0.05 mol.dm⁻³ de H₃BO₃ o sistema comporta-se de modo distinto dos restantes sistemas. Relativamente ao voltamograma cíclico na ausência de H₃BO₃, os picos catódicos sofrem um ligeiro deslocamento para valores mais negativos acompanhado de um aumento da densidade de corrente para valores negativos no intervalo de potencial -1.6 a -1.7 V vs Ag/AgCl, aumento esse devido à reacção da libertação de hidrogénio. Alguns autores sugerem que, este comportamento pode ser devido a iões borato substituírem uma parte das espécies de metal adsorvidas à superfície do substrato, impedindo a deposição do metal. Também atribuem o

deslocamento do pico anódico para valores menos negativos, a uma influência semelhante, por parte do H₃BO₃, na dissolução do metal [186]. As equações (21) a (25) podem sugerir o que acontece durante este processo [186-188].



No entanto, quando se aumenta a concentração de H₃BO₃ este tipo de comportamento não se verifica. Com o aumento da concentração de ácido bórico, até 0.15 mol.dm⁻³, ocorre um deslocamento dos picos catódicos para valores de potencial menos negativos e a reacção da libertação do hidrogénio é visível a potenciais menos negativos, ocorrendo um aumento da densidade de corrente catódica. Estes resultados poderão sugerir que os iões borato se desadsorvem da superfície do eléctrodo e irão acelerar a redução do Zn²⁺, sendo visível pelo aumento da densidade de carga anódica. O facto de os iões borato poderem complexar-se com as espécies de zinco pode ser uma ideia a considerar, pois estudos revelaram que os iões borato podem-se complexar com Ni e W [156,173, 189]. Esse complexo de zinco-borato [190] poderá ter propriedades catalíticas para a reacção do Zn²⁺.

Caso fosse possível a formação deste complexo de zinco-borato, seria de esperar a formação de dois picos na região anódica, o que não se verifica neste estudo.

A deslocação do pico anódico para valores menos negativos pode ser devido à forte libertação de hidrogénio em forma “bolhas”, que ficam retidas à superfície do depósito de Zn que se possa ter formado, que irão dificultar a dissolução do Zn.

Quando se aumentou a concentração de H₃BO₃ para 0.20 mol.dm⁻³, observou-se novamente um deslocamento dos picos catódicos para valores mais negativos. Segundo Y. Wu et al. [173] altas concentrações de H₃BO₃ tendem a aumentar a viscosidade das soluções impedindo o transporte de massa dos iões metálicos. Neste caso, a concentração de H₃BO₃ é superior à concentração de Zn em solução. Assim, os resultados sugerem que o H₃BO₃ actua inicialmente como um agente tampão, atraindo os iões OH⁻ formados à superfície do eléctrodo, consequentes da libertação do hidrogénio (eq. 21), e o excesso de H₃BO₃ adsorve-se à superfície como uma molécula neutra inibindo a redução de Zn²⁺ [191].

Por comparação, realizou o mesmo estudo para os eléctrodos de Ti e de carbono vítreo (Fig. 28).

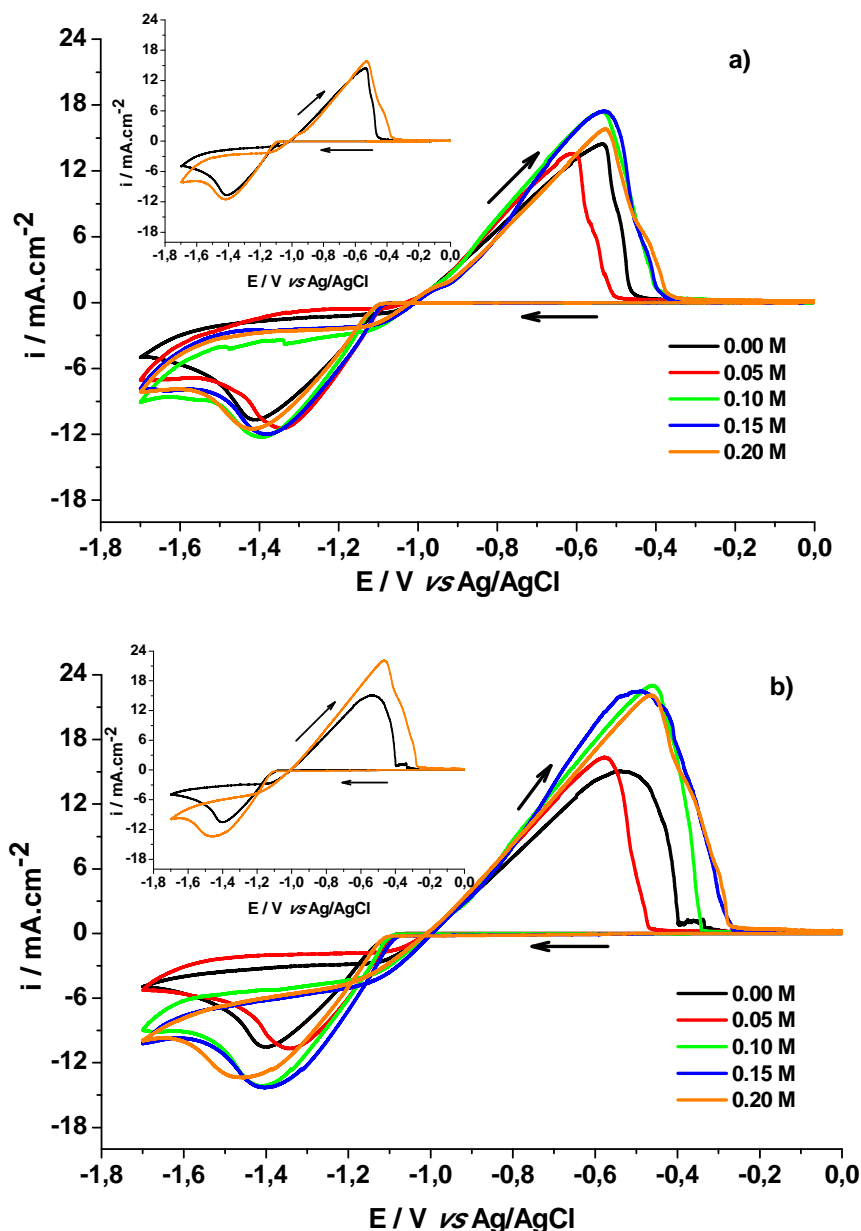


Figura 28 – Voltamogramas cíclicos dos substratos de a) Ti e b) Carbono Vitré, para as soluções 6 a 10, a pH 4. O intervalo de potencial aplicado de 0 a -1.7 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varrimento de 10 mV.s⁻¹.

Quando se comparou os voltamogramas cíclicos obtidos para os substratos de Ti e carbono vítreo com os obtidos para o substrato de aço, verificou-se que o ácido bórico apresenta efeitos diferentes para os mesmos sistemas. No entanto, comporta-se de modo semelhante para os substratos de Ti e carbono vítreo. Para ambos os substratos, a 0.05 mol.dm⁻³ de H₃BO₃ ocorre um deslocamento do pico catódico para valores de potencial menos negativos acompanhado de um deslocamento do pico

anódico para valores de potencial mais negativos. Este resultado sugere que o H₃BO₃ promove a deposição do Zn inibindo a reacção de evolução do hidrogénio, e por sua vez facilita a dissolução do Zn, comportando-se como um catalisador homogéneo [156,157].

Por sua vez, quando se aumentou a concentração de H₃BO₃ para 0.10 e 0.15 mol.dm⁻³, observou-se um ligeiro deslocamento do pico catódico para valores menos negativos mas desta vez acompanhado de um deslocamento do pico anódico para valores de potencial menos negativos. Tal como foi constatado para o substrato de aço, este comportamento pode dever-se à formação de um complexo de zinco-borato que irá catalisar a reacção de redução de Zn²⁺ prevalecendo em relação à reacção da evolução de hidrogénio, criando assim um depósito mais estável do que o depósito formado na ausência de H₃BO₃ [155].

Para uma concentração de 0.20 mol.dm⁻³ de H₃BO₃, o deslocamento do pico catódico para valores de potencial ligeiramente mais negativos, com o respectivo pico anódico deslocado para valores de potencial menos negativos, sugerem que o H₃BO₃ sofre um processo de adsorção na superfície do eléctrodo nos locais onde iria ocorrer a adsorção do hidrogénio, melhorando a deposição do Zn, que se reflecte na densidade de carga anódica [192].

Assim, de todo o estudo voltamétrico, é possível concluir que o efeito do ácido bórico parece depender da natureza do substrato, tal como J. Vazquez et al. comprovaram [193].

3.4.2.2. Efeito da concentração de partículas de TiO₂

Para compreender qual o papel das partículas de TiO₂ no processo de electrodeposição do Zn, registaram-se voltamogramas lineares das soluções

electrolíticas 6 a 10, variando a concentração de partículas de TiO₂. Todas as soluções foram ajustadas a pH 4 com a adição de uma solução diluída de H₂SO₄, e os voltamogramas foram realizados sob agitação (150 rpm) a uma velocidade de varrimento de 2 mV.s⁻¹. Na Figura 29 estão representados os voltamogramas linear obtidos para os substratos de aço (esquerda), titânio (centro) e carbono vítreo (direita).

Ao analisar-se a Figura 29, observa-se que para os três substratos estudados, quando H₃BO₃ não está presente na solução, a densidade de corrente é menor tanto na ausência como na presença de partículas de TiO₂. Este resultado indica que a velocidade de deposição, tanto na presença como na ausência de partículas semicondutoras é menor na ausência de H₃BO₃.

Para o substrato de aço, verifica-se que praticamente em todas as soluções estudadas, contendo partículas de TiO₂, a densidade de corrente é menor do que na ausência de partículas à excepção da solução contendo 0.10 mol.dm⁻³ de H₃BO₃, para a qual a razão entre iões Zn²⁺ e H₃BO₃ é de unitária. Este resultado pode indicar que apenas nesta concentração de H₃BO₃, as partículas de TiO₂ numa concentração de 10 g.dm⁻³ promovem a deposição de zinco.

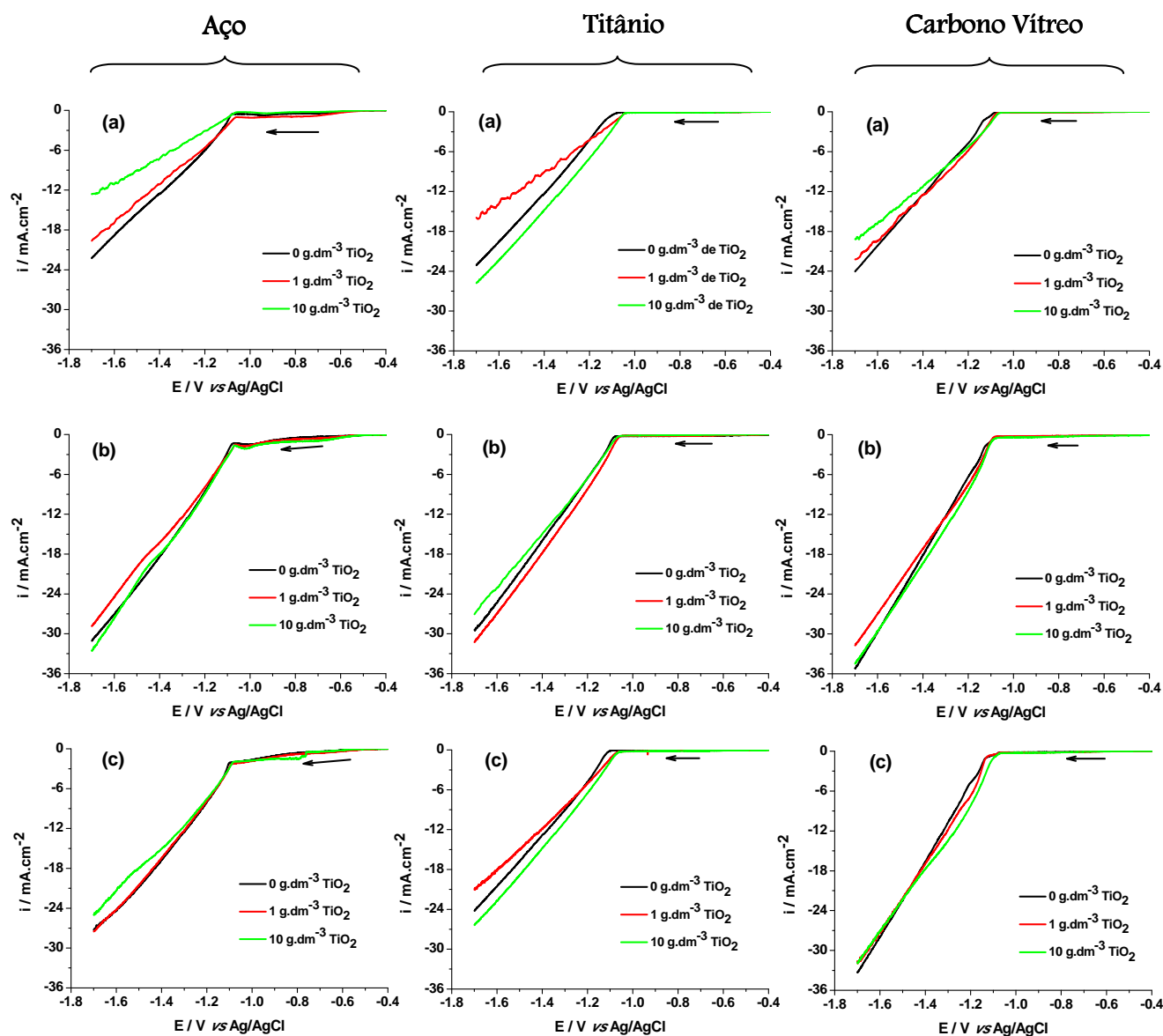


Figura 29 – Voltamogramas lineares para os substratos de aço, Ti e carbono vítreo, das soluções com concentração de H₃BO₃ de: a) 0.00 mol.dm⁻³, b) 0.10 mol.dm⁻³ e c) 0.20 mol.dm⁻³, a pH 4 e sob agitação. Intervalo de potencial de 0 a -1.7 V vs Ag/AgCl. Velocidade de varrimento de 2 mV.s⁻¹.

Quando se analisa os voltamogramas lineares para o substrato de Ti, observa-se que, na presença de partículas de TiO₂ a densidade de corrente aumenta, favorecendo a deposição do zinco. [172]. Este tipo de comportamento foi obtido para outros autores que estudaram um sistema semelhante [133].

Em relação ao substrato de carbono vítreo, a presença de partículas de TiO₂ parece não ter grande influência na deposição do zinco, pois as densidades de corrente

na ausência e na presença de partículas não sofrem grandes oscilações de valores, dependendo da solução estudada.

Assim, pode-se concluir que o aumento da densidade de corrente na presença de partículas semicondutoras é devido à adsorção das partículas de TiO₂ à superfície do eléctrodo, podendo levar a um aumento da área superficial, estando de acordo com a literatura [194].

3.4.3. Electrodeposição

Tendo como base os estudos voltamétricos, prepararam-se electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ através do processo de electrodeposição pulsada, em substrato de aço. Para cada sistema foram preparadas réplicas (3 a 4) de modo a garantir a reprodutibilidade do método.

3.4.3.1. Análise Gravimétrica

Para estimar a eficiência do processo de electrodeposição, determinou-se as massas dos depósitos. Para tal, foi necessário pesar os discos de aço antes e depois das electrodeposições. Através do perfil de onda quadrada com a f de 42 Hz, não foi possível preparar electrodepósitos de Zn ou Zn-TiO₂ na ausência de H₃BO₃, devido a uma forte libertação de hidrogénio que não permitia a deposição atingindo valores de potencial muito elevados.

Na Tabela 6 estão representadas as massas dos depósitos, assim como a espessura e a eficiência do processo.

Tabela 6 – Valores de massa de depósito, espessura e rendimento obtidos para os electrodepósitos preparados em soluções com diferentes concentrações de H₃BO₃. 1) 0.05 mol.dm⁻³ H₃BO₃; 2) 0.10 mol.dm⁻³ H₃BO₃; 3) 0.15 mol.dm⁻³ H₃BO₃; 4) 0.20 mol.dm⁻³ H₃BO₃. * Não foi possível obter electrodepósito. A concentração de TiO₂ utilizada foi 10 g.dm⁻³.

Sistema	Composição	m _{depósito} / mg	espessura / μm	η / %
1	Zn	9,7 ± 0,07	16,9	95,5
1	Zn-TiO ₂	9,9 ± 0,28	17,3	98,0
2	Zn	9,8 ± 0,07	17,1	96,5
2	Zn-TiO ₂	9,8 ± 0,07	17,1	96,5
3	Zn	9,1 ± 0,71	15,9	90,1
3	Zn-TiO ₂	9,5 ± 0,07	16,5	93,6
4	Zn	8,5 ± 0,07	14,8	83,7
4	Zn-TiO ₂ *	*	*	*

Ao analisar a Tabela 6, constatou-se que os sistemas com a concentração de H₃BO₃ 0.05 e 0.10 mol.dm⁻³ foram os que apresentaram melhor eficiência do processo de electrodeposição, apresentando rendimentos superiores a 95 %. Considerando que os depósitos estão uniformemente distribuídos pela superfície do substrato, calculou-se a espessura dos filmes. Os valores variaram entre 17 e 15 μm, sendo o menor valor correspondente aos electrodepósitos obtidos para o sistema com a concentração de H₃BO₃ 0.20 mol.dm⁻³. Este valor pode ser explicado através da forte produção de hidrogénio que compete com a deposição do metal, para além da formação de “bolhas” de hidrogénio que aderem ao substrato, impedindo o processo de deposição [133].

O sistema 2 foi o que apresentou maior uniformidade nos resultados, obtendo electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ com valores médios de massa iguais, logo com eficiências do processo iguais. Este resultado pode significar que para uma solução electrolítica que contenha na proporção 1:1 iões Zn²⁺ e H₃BO₃, é possível obter

electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ com a mesma eficiência de processo, pois o H₃BO₃ irá inibir a libertação do hidrogénio permitindo a deposição do Zn.

3.4.3.2. Microscopia Óptica (OM)

Electrodepósitos de Zn

Na figura 30 estão representadas as imagens do microscópio óptico dos electrodepósitos de Zn preparados a partir dos sistemas 1 a 4.

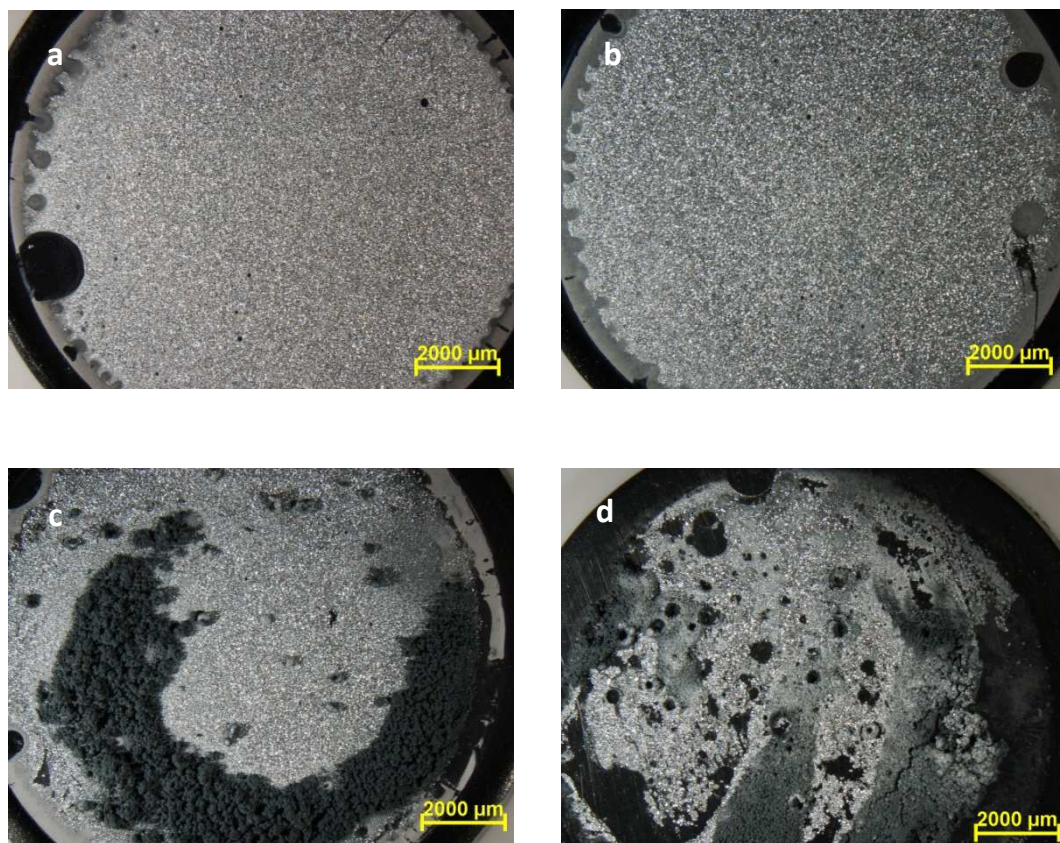


Figura 30 – Imagens de OM dos electrodepósitos de Zn obtidos, no substrato de aço, para os sistemas a) 1 (0.05 mol.dm⁻³ H₃BO₃), b) 2 (0.10 mol.dm⁻³ H₃BO₃), c) 3 (0.15 mol.dm⁻³ H₃BO₃) e d) 4 (0.20 mol.dm⁻³ H₃BO₃), preparados aplicando o perfil de onda quadrada com a *f* de 42 Hz.

Os electrodepósitos de Zn são geralmente de tom cinza e com uma superfície brilhante, estando de acordo com o publicado na literatura [195]. Observando as imagens da Figura 30, verifica-se que para uma concentração de 0.05 e 0.10 mol.dm⁻³ H₃BO₃ (a e b) os electrodepósitos de Zn apresentam-se com uma superfície brilhante, uniforme e aderentes ao substrato. Quando se aumenta a concentração de H₃BO₃, é visível um forte crescimento em aglomerados sobre a película brilhante (Fig. 30 c) e apresentam marcas da forte libertação de hidrogénio, resultando na fraca aderência dos filmes ao substrato (Fig. 30 d). Estes resultados sugerem que o H₃BO₃ em concentrações menores ou iguais à concentração de iões Zn²⁺, controla a reacção de hidrogénio obtendo-se electrodepósitos de Zn estáveis e aderentes. No entanto, a concentrações acima de 0,10 mol.dm⁻³, o H₃BO₃ interfere no processo de deposição do metal. De acordo com a literatura, O H₃BO₃ adsorve-se à superfície do substrato inibindo o crescimento dos núcleos de Zn, fenómeno associado a elevadas velocidades de nucleação [191,192,196].

Assim, visivelmente, altas concentrações de H₃BO₃ perturbam a deposição de Zn.

Electrodepósitos de Zn-TiO₂

Na figura 31 estão representadas as imagens obtidas com o microscópio óptico para os electrodepósitos de Zn-TiO₂ preparados a partir dos sistemas 1 a 3, na presença de 10 g.dm⁻³ de TiO₂. Devido à forte libertação de hidrogénio que ocorre para o sistema 4, e que é visível na Fig. 30 d), não foram preparados electrodepósitos de Zn-TiO₂ nessas condições.



Figura 31 – Imagens de OM dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ obtidos, para o substrato de aço, para os sistemas a) 1 (0.05 mol.dm⁻³ H₃BO₃), b) 2 (0.10 mol.dm⁻³ H₃BO₃) e c) 3 (0.15 mol.dm⁻³ H₃BO₃), preparados aplicando o perfil de onda quadrada com a *f* de 42 Hz.

Observando as imagens de OM da Fig. 31, verifica-se que os electrodepósitos de Zn-TiO₂ apresentam-se, para uma concentração de 0.05 e 0.10 mol.dm⁻³ H₃BO₃, mais uniformes do que para uma concentração de 0.15 mol.dm⁻³. Por outro lado, comparando com os electrodepósitos de Zn da Fig. 30, constata-se que a presença das partículas de TiO₂ inibe a reacção de libertação de hidrogénio, estabilizando o crescimento dos compostos [101].

3.4.3.3. Difracção de Raios-X (XRD)

Através da técnica de difracção de raios-X é possível determinar as alterações estruturais que possam ocorrer devido à presença do ácido bórico.

A Figura 32 apresenta os difractogramas dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ preparados em substratos de aço, para os sistemas 1 a 3.

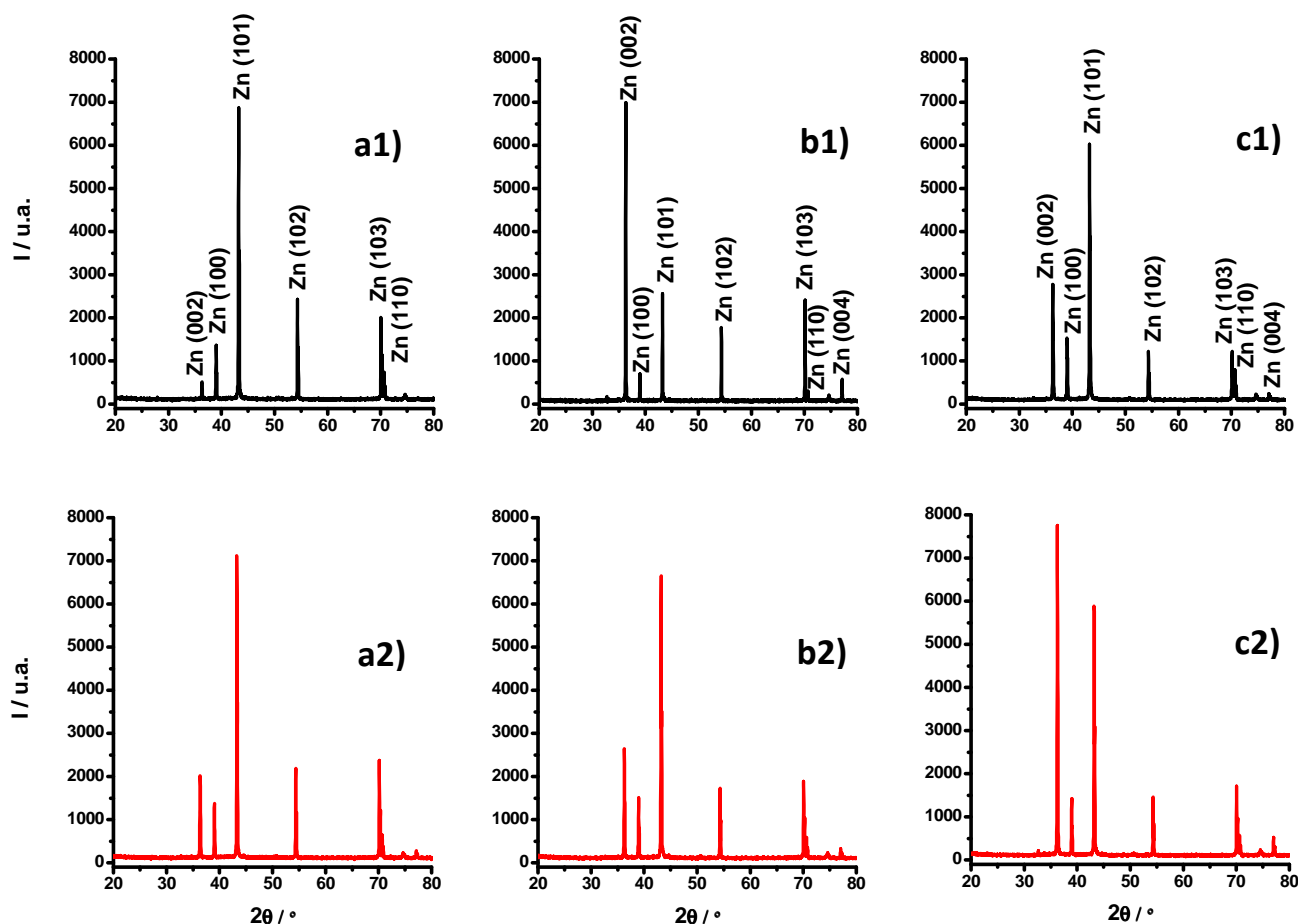


Figura 32 – Difractogramas dos electrodépósitos de 1) Zn e 2) Zn-TiO₂, nos sistemas com concentrações de H₃BO₃: a) 0.05 mol.dm⁻³, b) 0.10 mol.dm⁻³ e c) 0.15 mol.dm⁻³.

Da análise dos difractogramas, identifica-se as linhas de difracção correspondentes à estrutura do Zn hexagonal [197].

Analizando em pormenor, o difractograma relativo ao electrodépósito de Zn preparado na presença de 0.05 mol.dm⁻³ de H₃BO₃ verifica-se uma forte orientação do plano (101). O mesmo tipo de comportamento foi encontrado por A. Gomes et al [101] e por Tripathy et al. [198] na preparação de electrodépósitos de Zn na presença de CTAB, um surfactante. Na presença de 0.10 mol.dm⁻³ de H₃BO₃, o electrodépósito de Zn modifica a sua orientação estrutural do plano (101) para (002). Segundo Li et al. [166], é possível o desenvolvimento de diferentes texturas durante o crescimento de filmes metálicos. Uma vez que a energia da superfície do metal pode ser reduzida pelo

hidrogénio adsorvido, a codeposição de hidrogénio poderá ocorrer influenciando o desenvolvimento de diferentes texturas. Esta alteração é consequência das diferenças de energia superficial, que são responsáveis pelo crescimento selectivo dos grãos que tiverem a menor energia superficial livre [164]. Segundo Matysina et al [165], o plano basal (002) é o plano que apresenta menor energia superficial livre, para o zinco, devido à sua compactidade.

Com o aumento da concentração de H₃BO₃ para 0.15 mol.dm⁻³, verificou-se novamente para o electrodeposição de Zn, uma alteração na orientação estrutural. Este tipo de comportamento já foi verificado anteriormente, em condições semelhantes, na electrodeposição de Zn em substrato de Ti [161]. Vasilakopoulos et al. [121], propõe que uma possível adsorção do ácido bórico pode influenciar selectivamente as velocidades de crescimento dos vários planos cristalinos, através de alterações no sobrepotencial de cristalização.

Quanto aos electrodepósitos de Zn-TiO₂ obtidos para as três concentrações de H₃BO₃, verifica-se que apresentam uma orientação estrutural diferente do electrodeposição de Zn obtido nas mesmas condições. Esta alteração estrutural deve-se à incorporação das partículas de TiO₂ na matriz de Zn. Este resultado está em concordância com a literatura, que refere que a incorporação das partículas nos filmes afecta a orientação preferencial das matrizes metálicas [133,167,168].

Para a concentração de H₃BO₃ 0.15 mol.dm⁻³, o electrodeposição de Zn-TiO₂ apresenta uma orientação cristalográfica distinta dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ a concentrações de H₃BO₃ mais baixas. Esta diferença pode ser devido à adsorção do ácido bórico que irá influenciar a orientação de crescimento [121].

Assim, da análise de XRD, conclui-se que o H₃BO₃ apresenta um papel importante na orientação estrutural, tanto nos electrodepósitos de Zn como nos nanocompósitos de Zn-TiO₂.

3.4.3.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

As imagens de SEM dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂, preparados em diferentes concentrações de H₃BO₃, estão representadas nas Figuras 33 e 34.

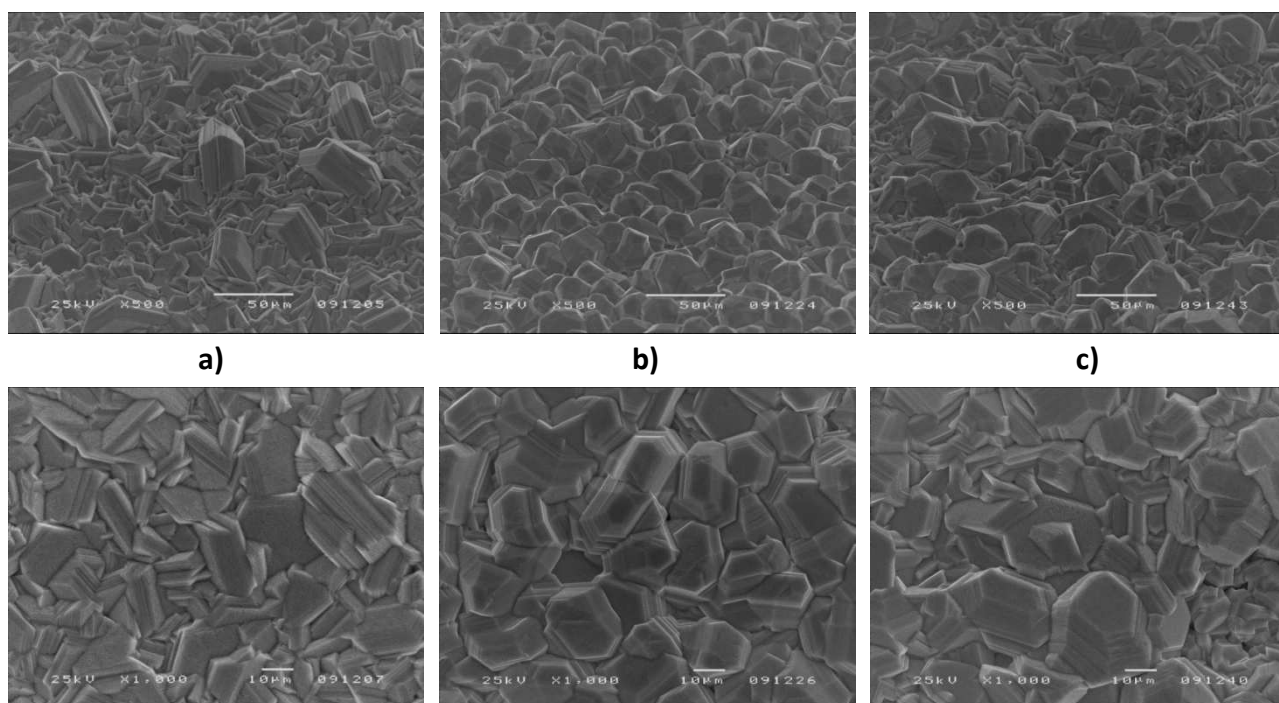


Figura 33 – Imagens de SEM dos electrodepósitos de Zn, preparados nas seguintes concentrações de H₃BO₃: a) 0.05 mol.dm⁻³, b) 0.10 mol.dm⁻³ e c) 0.15 mol.dm⁻³. * As imagens superiores foram adquiridas em plano inclinado.

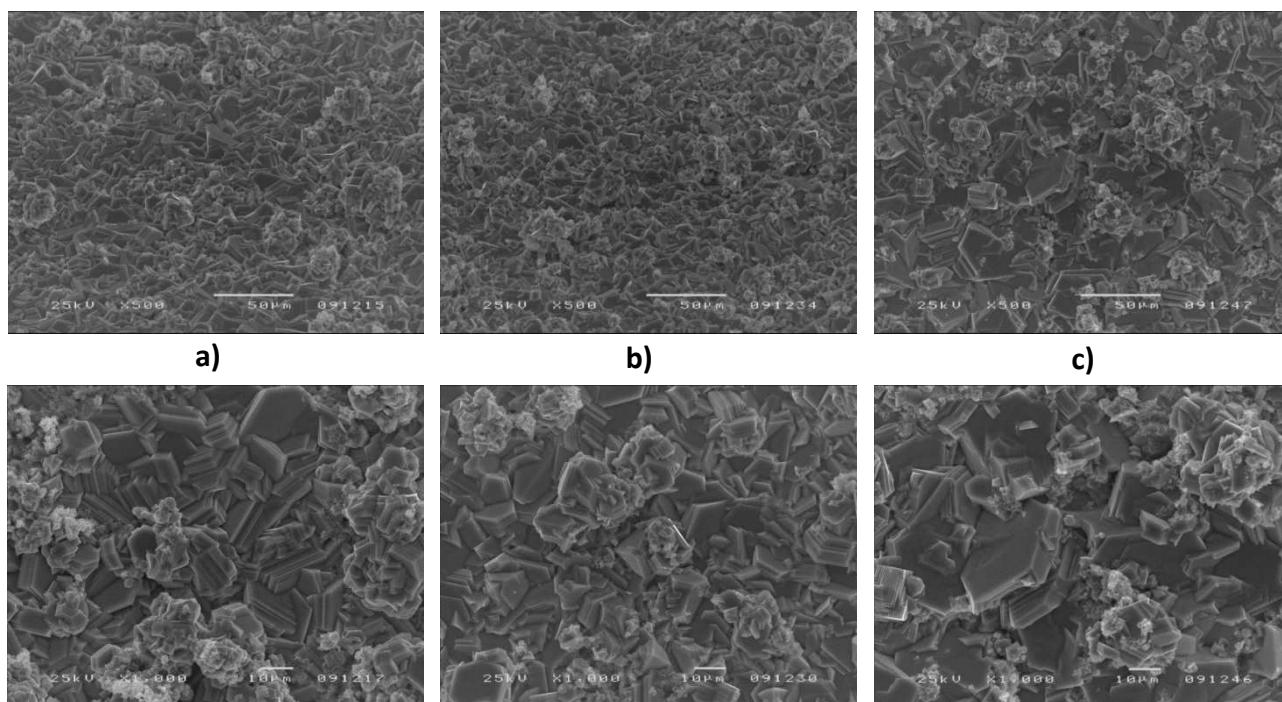


Figura 34 – Imagens de SEM dos electrodepositos de Zn-TiO₂, preparados nas seguintes concentrações de H₃BO₃: a) 0.05 mol.dm⁻³, b) 0.10 mol.dm⁻³ e c) 0.15 mol.dm⁻³. *As imagens superiores foram adquiridas em plano inclinado.

Das imagens SEM dos electrodepositos de Zn apresentados na Fig. 33, pode-se constatar que para cada valor de concentração de H₃BO₃ a matriz metálica apresenta uma morfologia diferente. Para uma concentração de 0.05 mol.dm⁻³ (Fig. 33 a)), é visível o crescimento vertical de alguns cristais hexagonais de grandes dimensões, estando em concordância com os dados de XRD, onde se observa uma orientação maioritária do plano axial (101). Quando se aumenta a concentração de H₃BO₃ para 0.10 mol.dm⁻³ (Fig. 33 b)), as cristalites de zinco continuam a apresentar uma forma hexagonal crescendo paralelamente ao substrato. Estes dados estão concordantes com os estudos estruturais publicados por Fustes et al. [133]. A Fig. 33 c) apresenta as imagens de SEM do electrodeposito de Zn, obtido para uma concentração de 0.15 mol.dm⁻³ de H₃BO₃, onde se observa um crescimento desorganizado dos cristais de zinco, assim como uma grande diferenciação nos tamanhos de grão. Assim, é possível afirmar que o H₃BO₃ ajuda a diminuir o tamanho de grão, obtendo electrodepositos de

Zn mais regulares, mas em excesso ($> 0.10 \text{ mol.dm}^{-3}$) perturba o mecanismo de crescimento, criando electrodepósitos irregulares.

Em relação aos electrodepósitos de Zn-TiO₂ (Fig. 34), verifica-se que as nanopartículas têm grande influência na morfologia dos depósitos. Para as concentrações 0.05 e 0.10 mol.dm^{-3} de H₃BO₃, os electrodepósitos de Zn-TiO₂ apresentam morfologias semelhantes, embora para 0.10 mol.dm^{-3} a superfície seja mais regular, havendo uma maior distribuição das partículas de TiO₂ pela matriz metálica. Estes resultados sugerem que o H₃BO₃, ao diminuir o tamanho de grão, permite uma maior incorporação de partículas e ajuda na distribuição uniforme das partículas na matriz metálica.

Em presença de excesso de H₃BO₃, os electrodepósitos de Zn-TiO₂ apresentam uma superfície bastante irregular, com diferentes tamanhos de grão. Esta irregularidade, tal como para os electrodepósitos de Zn obtidos nas mesmas condições, deve-se a perturbações que ocorrem durante o processo de crescimento, devido a processos de adsorção do aditivo ao eléctrodo, inibindo a difusão dos ad-átomos na superfície e por consequência o crescimento de cristais de zinco [199].

3.4.4. Conclusões

Assim, os resultados de XRD e SEM dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₃ indicam que, tanto as partículas de TiO₂ com o H₃BO₃ têm grandes influências na morfologia dos depósitos, que são devido a alterações no mecanismo de deposição.

Para comprovar a influência do H₃BO₃ na incorporação das partículas de TiO₂, realizou-se ICP-MS dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ preparados com uma concentração de H₃BO₃ de 0.05 e 0.10 mol.dm^{-3} , com o intuito de quantificar o titânio existente nos electrodepósitos. Assim, e em concordância com o que foi dito, para uma

concentração de 0.10 mol.dm⁻³ obteve-se uma percentagem de Ti de 0.30 %, sendo esta superior à obtida para uma concentração de 0.05 mol.dm⁻³ (0.20 %), comprovando que o H₃BO₃ permite uma maior incorporação de partículas de TiO₂.

CAPÍTULO 4

OXIDAÇÃO TÉRMICA DOS ELECTRODEPÓSITOS Zn-TiO₂

4.1. Introdução

As propriedades fotocatalíticas que as partículas de TiO₂ conferem têm permitido a sua aplicação no tratamento de efluentes através de fotocatalise. Quando aplicadas em suspensão, há a possibilidade de se agregarem [200], criando desvantagens na sua utilização. A sua incorporação numa matriz metálica elimina este problema, e possibilita a aplicação de um potencial ao compósito, facilitando a fotogeração do par e^-_{CB}/h^+_{VB} na interface TiO₂/solução [72].

Os semicondutores, como o TiO₂ e o ZnO, quando aplicados têm geralmente o problema da recombinação do par e^-_{CB}/h^+_{VB} gerado durante os processos fotocatalíticos e fotoelectrocatalíticos, diminuindo a sua eficiência [201]. Assim, no que diz respeito a melhorar a actividade fotocatalítica dos semicondutores, têm sido estudadas formas de preparar nanocompósitos ZnO-TiO₂ com o objectivo de expandir a região de adsorção da luz, melhorando a eficiência da luz utilizada, e suprimir a recombinação do par electrão/lacuna fotogerado [202].

Existem vários métodos de preparação de compósitos de ZnO-TiO₂, salientando a oxidação térmica por ser um método simples e económico, permitindo produzir óxidos metálicos nanoestruturados e com dimensões diversas, mediante as condições de aquecimento [203].

Neste trabalho pretendeu-se através de oxidação térmica, modificar a matriz metálica de Zn para ZnO, possibilitando a aplicação dos electrodepósitos em fotoelectrocatalise.

Vários autores investigaram qual a temperatura de aquecimento que permitisse a conversão total da matriz de Zn em ZnO, bem como a orientação preferencial das estruturas de ZnO [204,205]. Y. Ma et al. estudaram a influência da temperatura na conversão de filmes de Zn em ZnO. [206]. Comprovaram que a 450 °C (temperatura

acima do ponto de fusão do Zn, 420 °C) é possível obter a oxidação total de filmes de Zn.

Assim, neste capítulo irá ser estudada a influência das condições de aquecimento dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ preparados em substratos de aço e titânio, mantendo a temperatura constante, com o objectivo de obter a oxidação da matriz em ZnO para posterior aplicação em fotoelectrodegradação de poluentes orgânicos.

Uma vez que os substratos utilizados são metais, é inevitável a formação de intermetálicos de Fe-Zn e Ti-Zn, uma vez que a formação destes intermetálicos realiza-se a temperaturas abaixo de 450 °C [207,208].

4.2. Condições Experimentais

Para proceder à oxidação térmica dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂, foi necessário preparar novas amostras nas condições de preparação optimizadas.

4.2.1. Electrodeposição

No Capítulo 3 estudou-se a influência de dois parâmetros determinantes na preparação de compósitos metálicos por electrodeposição, o perfil de onda quadrada aplicado e a composição da solução electrolítica.

No estudo do efeito do perfil de onda quadrada aplicado pretendeu-se analisar qual a influência da frequência de impulso na preparação dos electrodepósitos. Verificou-se que a frequência de impulso tem influência na reacção da libertação do hidrogénio e na incorporação das partículas de TiO₂ na matriz metálica, que por sua vez vão permitir obter compósitos mais uniformes. Concluiu-se que a maiores frequências de impulso obtêm-se compósitos com uma maior incorporação de

partículas de TiO₂ e a reacção da libertação do hidrogénio é menos evidente durante a deposição metálica.

No estudo do efeito da composição da solução electrolítica pretendeu-se verificar qual a influência do ácido bórico e da concentração de partículas de TiO₂ no processo de electrodeposição do Zn. Constatou-se que o sistema contendo ácido bórico apresenta comportamentos diferentes consoante a natureza do substrato. No entanto, para o substrato de aço verificou-se que a 0.10 mol.dm⁻³ de H₃BO₃ obtém-se electrodepósitos com superfícies uniformes e uma maior incorporação de partículas de TiO₂. Em relação à concentração de partículas de TiO₂ na solução electrolítica, concluiu-se que quanto maior for a concentração de partículas, maior será a incorporação das mesmas na matriz metálica.

Assim, a solução electrolítica utilizada na preparação dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ foi composta por 0.10 mol.dm⁻³ de ZnSO₄.7H₂O, 0.20 mol.dm⁻³ de MgSO₄.7H₂O e 0.10 mol.dm⁻³ de H₃BO₃. Para preparar os electrodepósitos de Zn-TiO₂ usou-se uma concentração de 10 g.dm⁻³ de partículas de TiO₂. O pH das soluções electrolíticas foi ajustado a 4, com a adição de H₂SO₄ a 0.10 mol.dm⁻³.

Os substratos utilizados foram discos de aço que sofreram um pré-tratamento antes de serem usados no processo de electrodeposição. Os electrodepósitos foram preparados aplicando o perfil de onda com f de 42 Hz, à temperatura ambiente e sob agitação, durante 100 min.

Prepararam-se ainda, nas mesmas condições, electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ em substrato de titânio. Para tal, houve necessidade de ajustar o banho electrolítico, mudando a concentração de H₃BO₃ para 0.15 mol.dm⁻³, para a qual se obteve os melhores resultados no estudo voltamétrico, como foi referido no capítulo anterior.

Os transientes obtidos para os electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂, em substratos de aço e titânio estão representados no Anexo A.

Todas as amostras foram caracterizadas estruturalmente por Difracção de Raios-X (XRD), e morfologicamente por Microscopia Óptica (OM) e Microscopia Electrónica de Varrimento acoplada a Espectroscopia de Energias Dispersivas (SEM/EDS).

4.2.2. Oxidação Térmica dos Electrodepósitos

Após a preparação dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂, nas condições optimizadas para obter depósitos estáveis e uniformes, pretendeu-se modificar a matriz metálica de Zn para ZnO. Assim, testaram-se vários perfis de temperatura, de modo a obter as melhores condições de oxidação térmica dos electrodepósitos. Os perfis de temperatura aplicados encontram-se descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de rampas e patamares de temperatura dos perfis de temperatura aplicados na oxidação dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ (ilustração dos perfis no Anexo B).

Perfil	Rampa de aquecimento		Patamar de temperatura	
	Velocidade de aquecimento	Temperatura	Tempo de	Temperatura
	/ °C.min ⁻¹	máxima / °C	aquecimento / h	/ °C
1	1	450	6	450
2	1	450	3	450
3	5	450	6	450
4	5	450	3	450

As amostras foram pesadas antes e depois dos aquecimentos. Verificou-se que as massas sofreram pequenas oscilações que não se consideraram ser significativas para efeitos gravimétricos (< 1mg).

Todos os electrodepósitos após a oxidação térmica foram caracterizados por OM, XRD, SEM/EDS e AFM.

4.3. Resultados Experimentais

4.3.1. Caracterização Estrutural

A) Electrodepósitos de Zn

Na Figura 35 e 36 estão representados os difractogramas dos electrodepósitos de Zn, antes e depois de aquecidos, segundo os diferentes perfis de temperatura, em substratos de aço e titânio, respectivamente.

A sua organização estrutural está em concordância com os dados de XRD obtidos no capítulo anterior, para os electrodepósitos de Zn preparados com uma concentração de 0.10 mol.dm⁻³ de H₃BO₃.

Quando se aplicaram os diferentes perfis de temperatura, os electrodepósitos de Zn comportam-se de modo semelhante (Fig. 35), apresentando uma conversão total do Zn num depósito mais complexo, composto maioritariamente por um intermetálico de Fe-Zn. Os planos de difracção desse composto correspondem à estrutura cristalina de FeZn₄ [209]. Segundo F. M. Queiroz [210], estes picos correspondem à fase *zeta* do intermetálico ZnFe, sendo comprovado por outros autores [211]. Também se podem observar picos de difracção, de baixa intensidade, correspondentes à fase ZnO hexagonal [212]. Este tipo de conversão já foi obtida por outros investigadores durante processos de galvanização, e foi atribuída aos vários factores que podem afectar a interacção entre Fe e Zn, tais como a composição e a microestrutura da superfície do aço, entre outras [213,214].

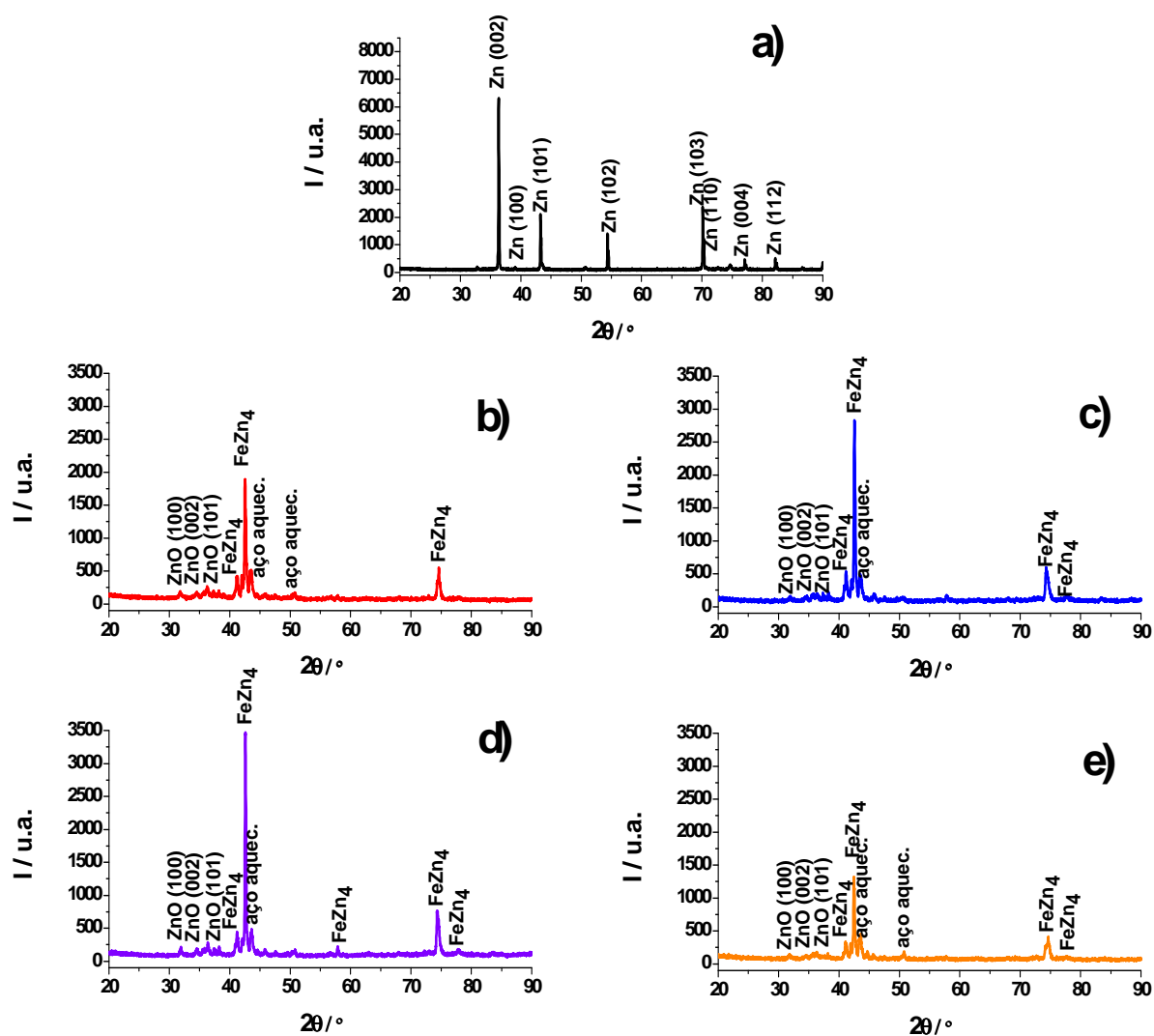


Figura 35 – Difractogramas dos electrodepósitos de Zn em substrato de aço, antes do aquecimento (a) e depois de aquecidos segundo os perfis de temperatura 1 (b), 2 (c), 3 (d) e 4 (e).

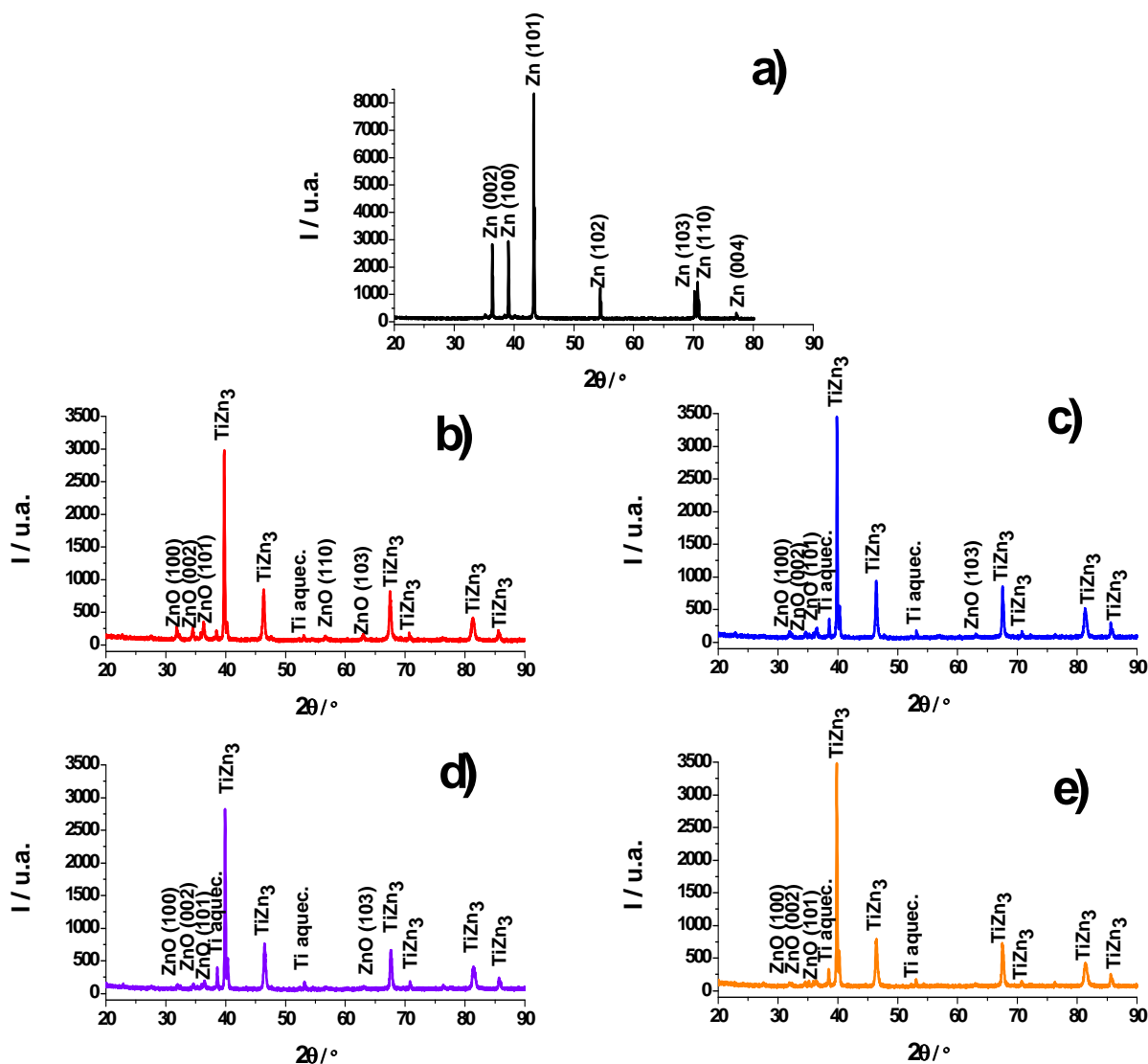


Figura 36 - Difractogramas dos electrodepósitos de Zn em substrato de titânio, antes do aquecimento (a) e depois de aquecidos segundo os perfis de temperatura 1 (b), 2 (c), 3 (d) e 4 (e).

Comparando os difractogramas obtidos para os quatro perfis de temperatura, verifica-se em relação ao tempo do patamar de aquecimento, que com 6 h observa-se uma maior conversão da matriz Zn a ZnO, pois os picos de difracção referentes ao ZnO são mais intensos. No entanto, se considerarmos a velocidade da rampa de aquecimento, constata-se que a 5 °C.min⁻¹, os picos de difracção tanto do ZnO como do intermetálico FeZn₃ aparecem mais intensos. A partir destes resultados pode

concluir-se que o aquecimento favorece a oxidação do depósito metálico, bem como a sua interacção com o substrato, sendo esta maioritária.

Uma possível explicação para a formação do intermetálico Fe-Zn prevalecer em relação à oxidação térmica poderá estar relacionada com a própria orientação estrutural do electrodeposição de Zn antes de ser aquecido. O plano de difracção preferencial nos electrodepósitos de Zn é o plano (002) que é um plano basal, o que significa que os cristais de Zn estão essencialmente organizados paralelamente ao substrato de aço. Assim, esta organização permitir ao Fe do substrato interagir mais fortemente com o filme de Zn [211].

A Figura 36a) apresenta o difractograma dos electrodepósitos de Zn em substrato de Ti, antes de aquecidos. Quando se analisa os difractogramas desta figura, verifica-se que tal como sucedeu com o substrato de aço, os electrodepósitos de Zn exibem comportamentos semelhantes quando são aplicados diferentes perfis de temperatura. Verifica-se em todos os casos a conversão total do Zn, pois não é detectado qualquer plano de difracção referente à estrutura de Zn. Esta conversão deu lugar a um depósito composto, maioritariamente por um intermetálico de Ti-Zn. Os planos de difracção sugerem que o intermetálico formado é o TiZn₃ [215]. Alguns investigadores comprovaram que a 450 °C, é possível ocorrer interacção entre o Zn e o Ti formando intermetálicos de Ti-Zn, tais como TiZn₁₆, TiZn₈, TiZn₃ e TiZn [208]. No entanto, também são visíveis picos de difracção referentes aos três planos mais intensos da estrutura de ZnO, planos (100), (002) e (101) [216].

Relativamente aos difractogramas da Fig. 36 (b) a (e), é visível o aumento da intensidade dos picos referentes ao intermetálico, para os electrodepósitos de Zn cujo perfil de aquecimento apresenta um menor tempo de aquecimento, independentemente da velocidade de aquecimento. Por sua vez, os electrodepósitos de

Zn, que foram sujeitos a um tempo de aquecimento maior, apresentam uma maior quantidade de ZnO no depósito, e é maior quanto mais lenta for a velocidade de aquecimento.

Estes resultados sugerem que a interação do Zn com o substrato de Ti ocorre com mais facilidade que a oxidação térmica do depósito, tal como acontece com o substrato de aço, pois a este valor de temperatura o zinco é mais susceptível de se fundir e difundir pelo substrato metálico do que sofrer oxidação térmica. Uma opção possível para evitar a formação de intermetálicos é a utilização de substratos de vidro condutor, como vários investigadores usaram nos seus estudos obtendo resultados animadores [204,206].

Comparando as Figuras 35 e 36, verifica-se que os electrodepósitos de Zn em substrato de Ti, após o aquecimento usando os perfis indicados, são os que apresentam os picos de difracção de ZnO mais intensos, sugerindo a sua existência em maior quantidade.

B) Electrodepósitos de Zn-TiO₂

As Figuras 37 e 38 apresentam os difractogramas dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ antes e depois de aquecidos sob diferentes perfis de aquecimento, preparados em substratos de aço e titânio, respectivamente.

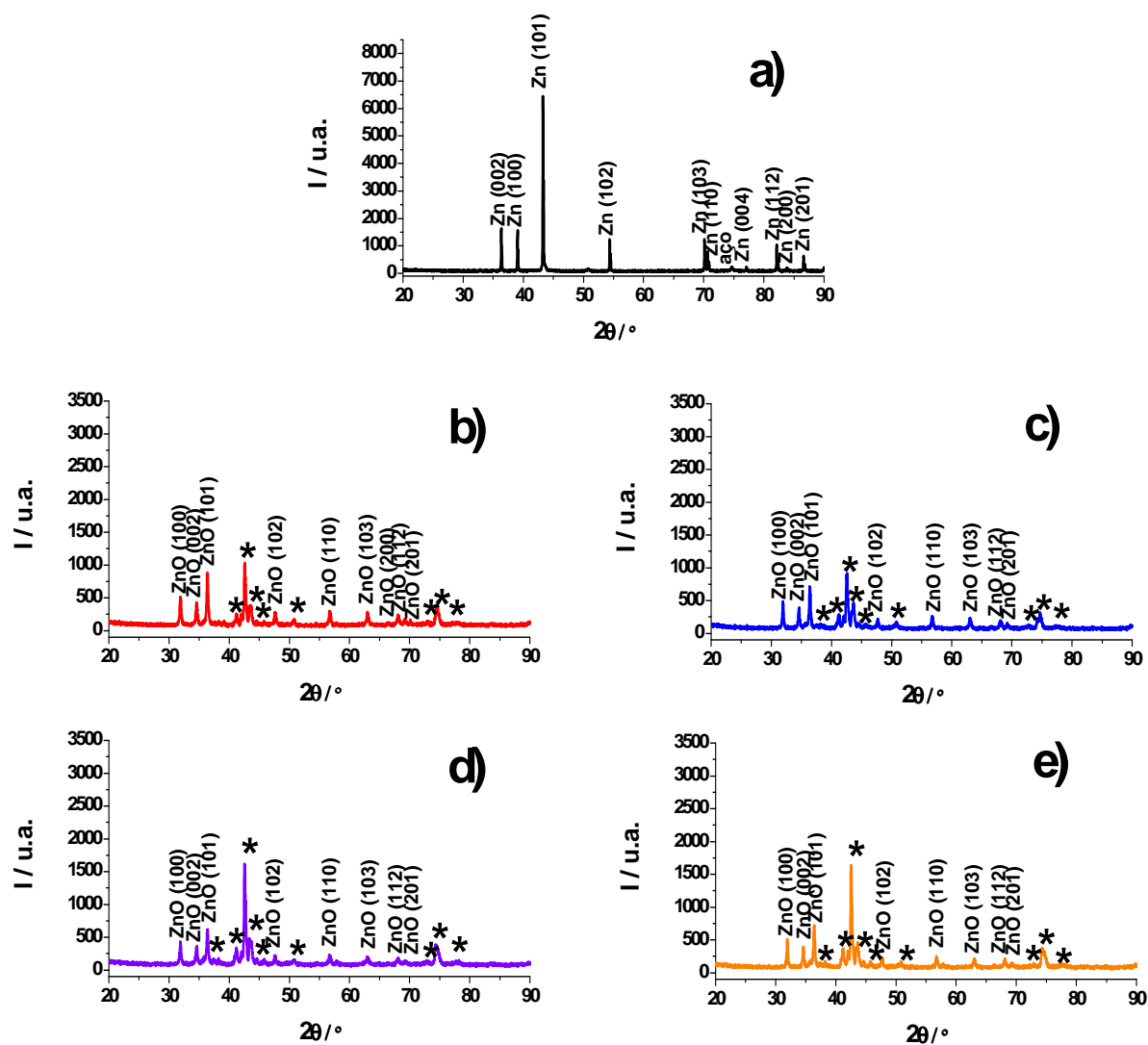


Figura 37 – Difractogramas dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ em substrato de aço, antes do aquecimento (a) e depois de aquecidos segundo os perfis de temperatura 1 (b), 2 (c), 3 (d) e 4 (e). *Corresponde aos planos de difracção do FeZn₄.

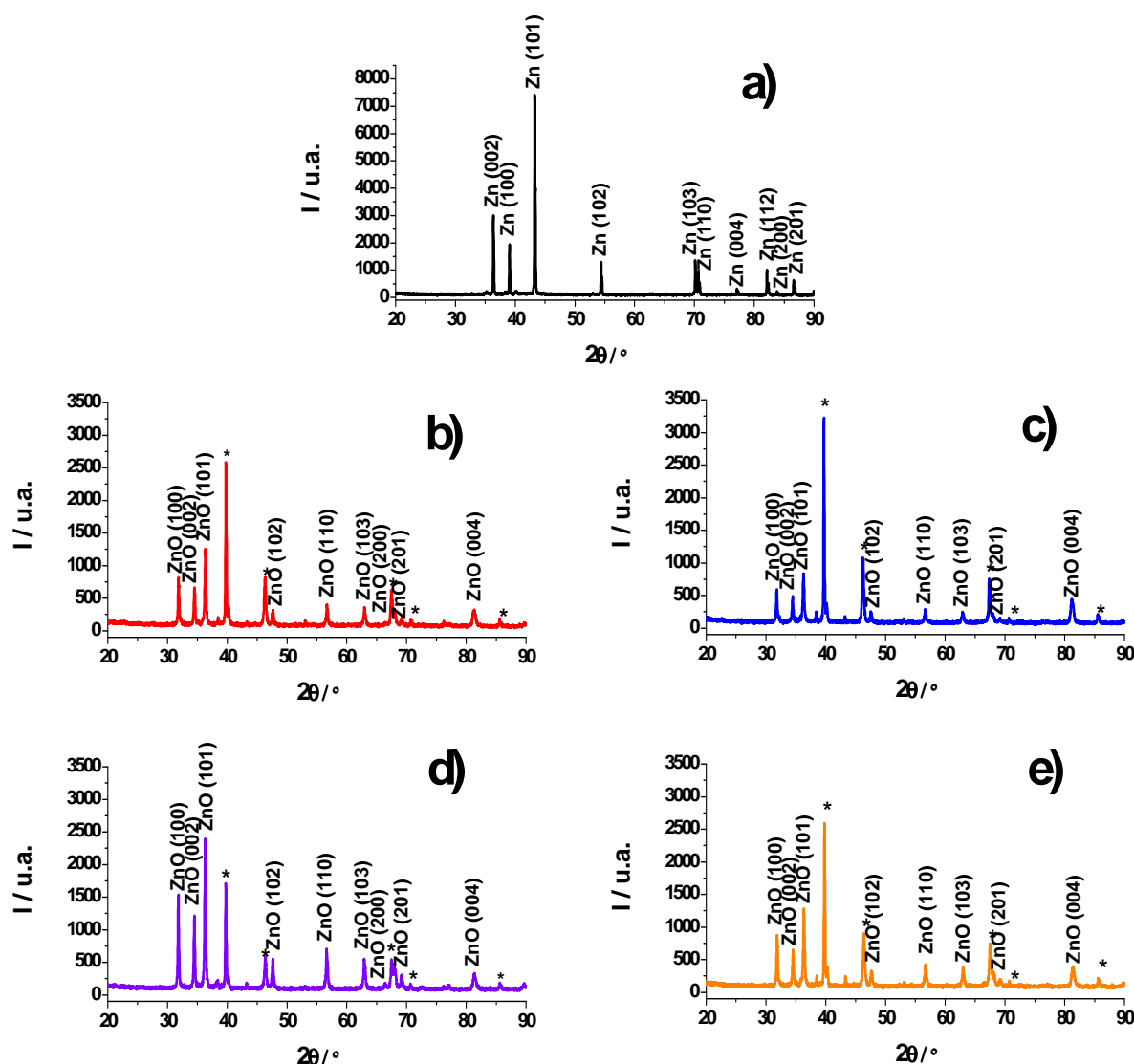


Figura 38 - Difractogramas dos electrodepositos de Zn-TiO₂ em substrato de titânio, antes do aquecimento (a) e depois de aquecidos segundo os perfis de temperatura 1 (b), 2 (c), 3 (d) e 4 (e). *Corresponde aos planos de difracção do TiZn₃.

Nas figuras 37a) e 38a) estão representados os difractogramas dos electrodepositos de Zn-TiO₂ nos substratos de aço e titânio, respectivamente, antes de serem aquecidos.

Quando se analisa os difractogramas dos electrodepositos de Zn-TiO₂ após o aquecimento observa-se, tanto para os electrodepositos preparados em substrato de aço (Fig. 37 b) a e)) com em titânio (Fig. 38 b) a e)), os picos de difracção dos

intermetálicos de FeZn₄ e TiZn₃, respectivamente [209; 215], assim como do ZnO [216], comprovando a conversão total da matriz metálica.

Analisando em pormenor os difractogramas da Figura 37 b)-e), constata-se que a conversão da matriz metálica em intermetálico e ZnO é independente do tempo de aquecimento, mas varia com a velocidade de aquecimento. A conversão da matriz metálica em intermetálico é favorecida a velocidades de aquecimento mais rápidas, sendo a formação de ZnO promovida a velocidades de aquecimento mais lentas. Contudo, a composição da matriz para todos os perfis de aquecimento é maioritariamente intermetálico Fe-Zn, que poderá estar relacionada principalmente com as propriedades do aço que favorece a interacção do Zn com o Fe do aço [213,214].

Os difractogramas da Figura 38 b)-e) apresentam um comportamento diferente dos difractogramas da Figura 37. Para o substrato de titânio, o intermetálico Ti-Zn da matriz complexa, resultante da conversão da matriz metálica, é favorecido a velocidades de aquecimento mais lentas e tempo de aquecimento menores. Já o ZnO é favorecido a tempo de aquecimento maiores e a velocidades mais rápidas, proporcionado assim a sua presença maioritária na matriz.

Alguns investigadores já comprovaram que a presença de nanopartículas incorporadas numa matriz metálica diminui o tamanho de grão [161], por sua vez, com um tamanho de grão reduzido a conversão de uma matriz de Zn em ZnO é bem sucedida [217,218]. Segundo C. S. Lin et al [218], a presença das partículas de TiO₂ afecta o crescimento do tamanho de grão da matriz metálica, que por sua vez, durante o processo de recristalização por acção de calor, impede o aumento do tamanho de grão. Este factor pode justificar a presença de uma maior quantidade de ZnO na

matriz complexa quando em presença de partículas de TiO₂ do que na sua ausência, independentemente do tipo de substrato.

4.3.2. Caracterização Morfológica

4.3.2.1. Microscopia Óptica (OM)

A) Electrodépósitos de Zn modificados

Nas Figuras 39 e 40 estão representadas as imagens de OM dos electrodépósitos de Zn em substratos de aço e titânio, respectivamente, após a aplicação dos vários perfis de aquecimento. A partir deste momento, os electrodépósitos de Zn passarão a ser tratados por electrodépósitos de Zn modificados.

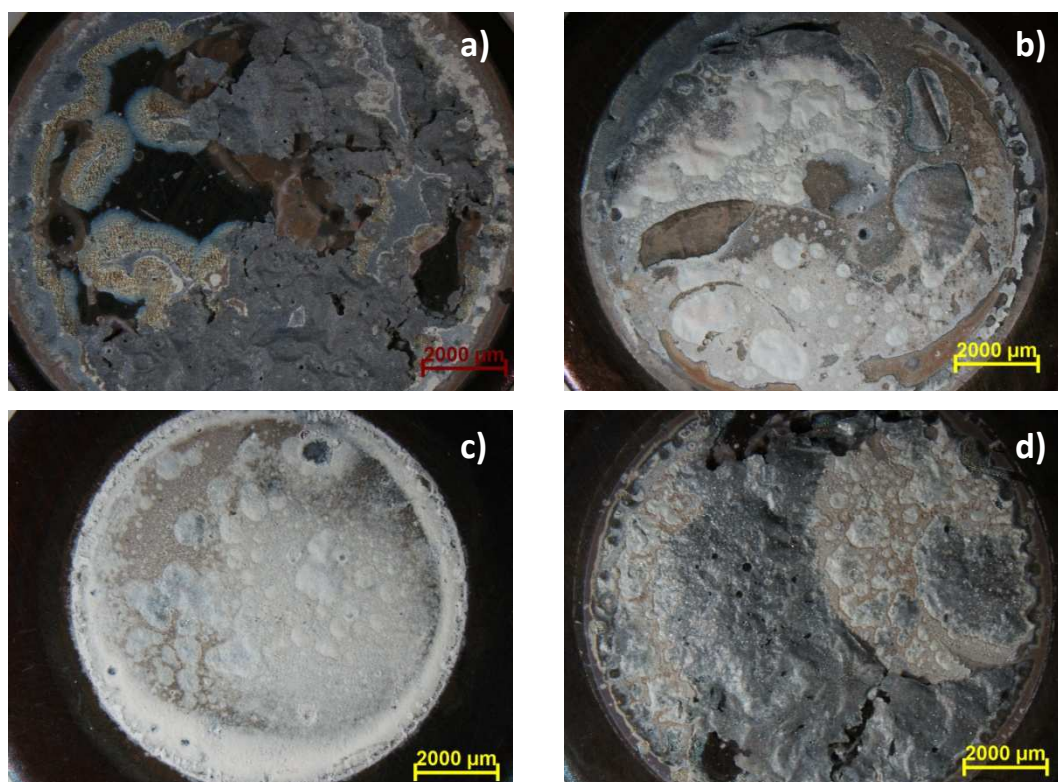


Figura 39 – Imagens de OM dos electrodépósitos de Zn em substrato de aço, depois de aquecidos no perfil a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4.

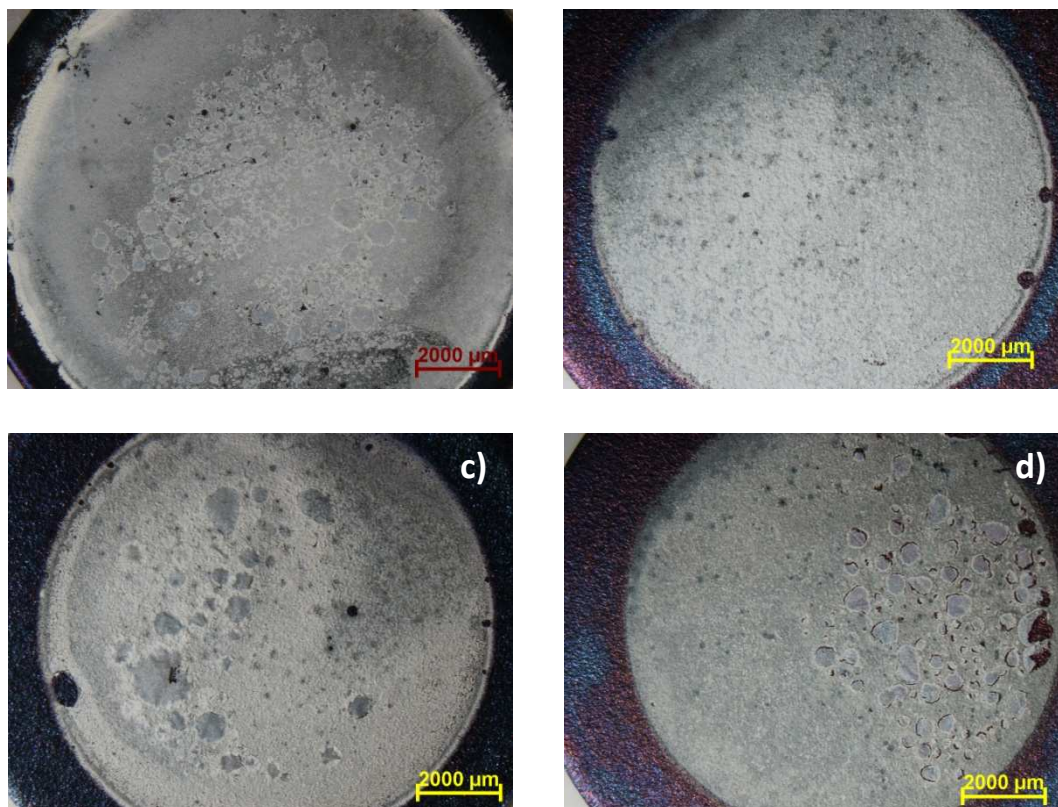


Figura 40 – Imagens de OM dos electrodepósitos de Zn em substrato de titânio, depois de aquecidos no perfil a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4.

Os electrodepósitos de Zn antes de aquecidos não se encontram representados na Figura 39, mas apresentavam-se com superfícies brilhantes e uniformemente distribuídas pelo substrato de aço, tal como mostrado na Figura 30 do capítulo anterior. Quando sujeitos ao aquecimento, observa-se na Figura 40, que as superfícies apresentam-se com uma cor cinzento-escuro, com formação de bolhas de ar que dão um aspecto empolado, provocando a fragmentação dos filmes. Também se verifica em alguns electrodepósitos de Zn modificados, uma película branca à superfície, nomeadamente os electrodepósitos representados na Figura 39 b) e c). Essa película branca pode ser o ZnO presente na composição do depósito, que se identificam por XRD.

Assim, através dos dados obtidos, pode-se afirmar que independentemente do perfil de aquecimento aplicado, os electrodepósitos de Zn modificados perdem a aderência e estabilidade física que possuíam antes de aquecidos.

Embora não estejam representados os electrodepósitos de Zn em substrato de titânio, antes de aquecidos, estes apresentavam uma aparência típica dos electrodepósitos de Zn. Os electrodepósitos de Zn modificados representados na Figura 40, apresentam as superfícies baças e acinzentadas, algumas cavidades resultantes de possíveis bolhas de ar que se possam ter formado durante o aquecimento e alguma fragmentação da superfície. Também se visualiza em alguns electrodepósitos de Zn modificados uma película branca correspondente ao ZnO que foi identificada por XRD.

É de realçar, comparativamente aos electrodepósitos da Figura 39, que estes não perdem a aderência ao substrato de titânio. Podendo concluir-se que para o substrato de titânio, os electrodepósitos de Zn modificados através dos vários perfis de aquecimento, mantêm a estabilidade física e aderência ao substrato que apresentavam antes de aquecidos.

B) Electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados

Nas Figuras 41 e 42 estão representadas as imagens de OM dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ em substratos de aço e titânio, respectivamente, após a aplicação dos vários perfis de aquecimento. A partir deste momento, os electrodepósitos de Zn-TiO₂ passarão a ser tratados por electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados.



Figura 41 – Imagens de OM dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ em substrato de aço, depois de aquecidos no perfil a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4.

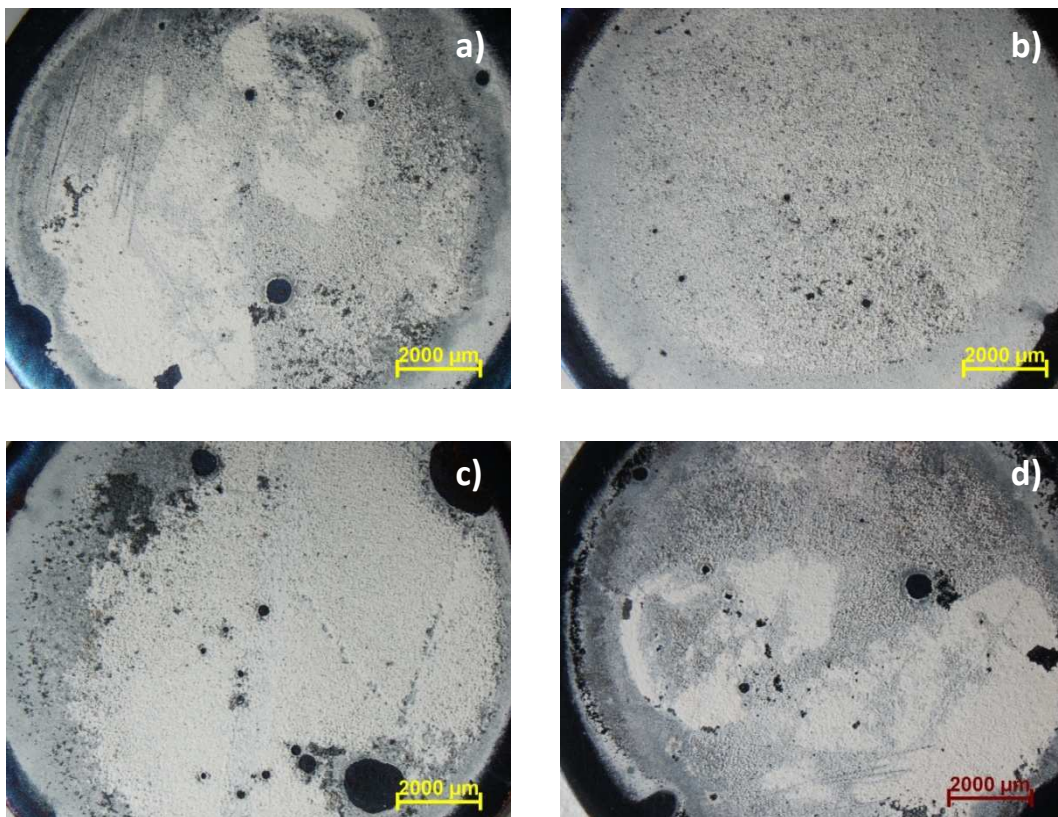


Figura 42 – Imagens de OM dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ em substrato de titânio, depois de aquecidos no perfil a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4.

As imagens dos electrodeósitos de Zn-TiO₂ antes de aquecidos não são mostradas. De notar que as superfícies destes electrodeósitos preparados, tanto em substrato de aço como em titânio, apresentam-se uniformemente distribuídos pelo substrato tal como se mostra na Fig. 31 do Capítulo 3.

Quando se analisa as imagens de OM da Figura 41, constata-se que a maioria dos electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados, apresentam uma camada de aglomerados brancos em toda a superfície, correspondendo ao ZnO presente na matriz que foi detectado por XRD. Os electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados, independentemente do perfil de aquecimento aplicado, perdem a aderência ao substrato e a estabilidade mecânica que possuíam antes de aquecidos como observado anteriormente, levando à fragmentação dos filmes.

Quanto aos electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados, preparados em substrato de titânio (Fig. 42), apresentam uma fina camada branca presente à superfície, que corresponde ao ZnO. Este aparece em maior quantidade no electrodeósito Zn-TiO₂ modificado segundo o perfil 3 (Fig. 42 c)), estando em concordância com os dados de XRD. Observa-se ainda que estes depósitos não perderam nem a aderência ao substrato nem a estabilidade mecânica, podendo ser posteriormente utilizados em estudos de fotoelectrodegradação, o que não poderá ser possível com os electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados em substrato de aço.

4.3.2.2. Microscopia Electrónica de Varrimento/Espectroscopia de Dispersão de Energias (SEM/EDS) e Microscopia de Força Atómica (AFM)

A) Electrodepósitos de Zn modificados

Da análise morfológica dos electrodepósitos de Zn modificados, consoante o tipo de substrato, mostra que apresentavam morfologias semelhantes, qualquer que fosse o perfil de aquecimento aplicado. Assim, encontra-se representado na Figura 43 as imagens de SEM, a análise de EDS e imagem de AFM de um electrodepósito de Zn modificado, preparado em substrato de aço.

Nas imagens de SEM da Figura 43, são visíveis dois tipos de morfologia. Uma das morfologias é em forma de pétalas muito finas. Pétalas semelhantes foram observadas por outros investigadores que trabalharam em condições de aquecimento análogas, atribuindo-as a nanopétalas de ZnO [219]. A outra morfologia tem o formato de teia que pode estar relacionado com o intermetálico de Fe-Zn que se forma [210]. Na análise de EDS detecta-se a presença de todos os elementos presentes na composição da amostra, aço e depósito, sendo a percentagem mais elevada para Zn e O.

A imagem de AFM da Fig. 43 c), mostra a irregularidade da superfície de um electrodepósito de Zn modificado em substrato de aço.

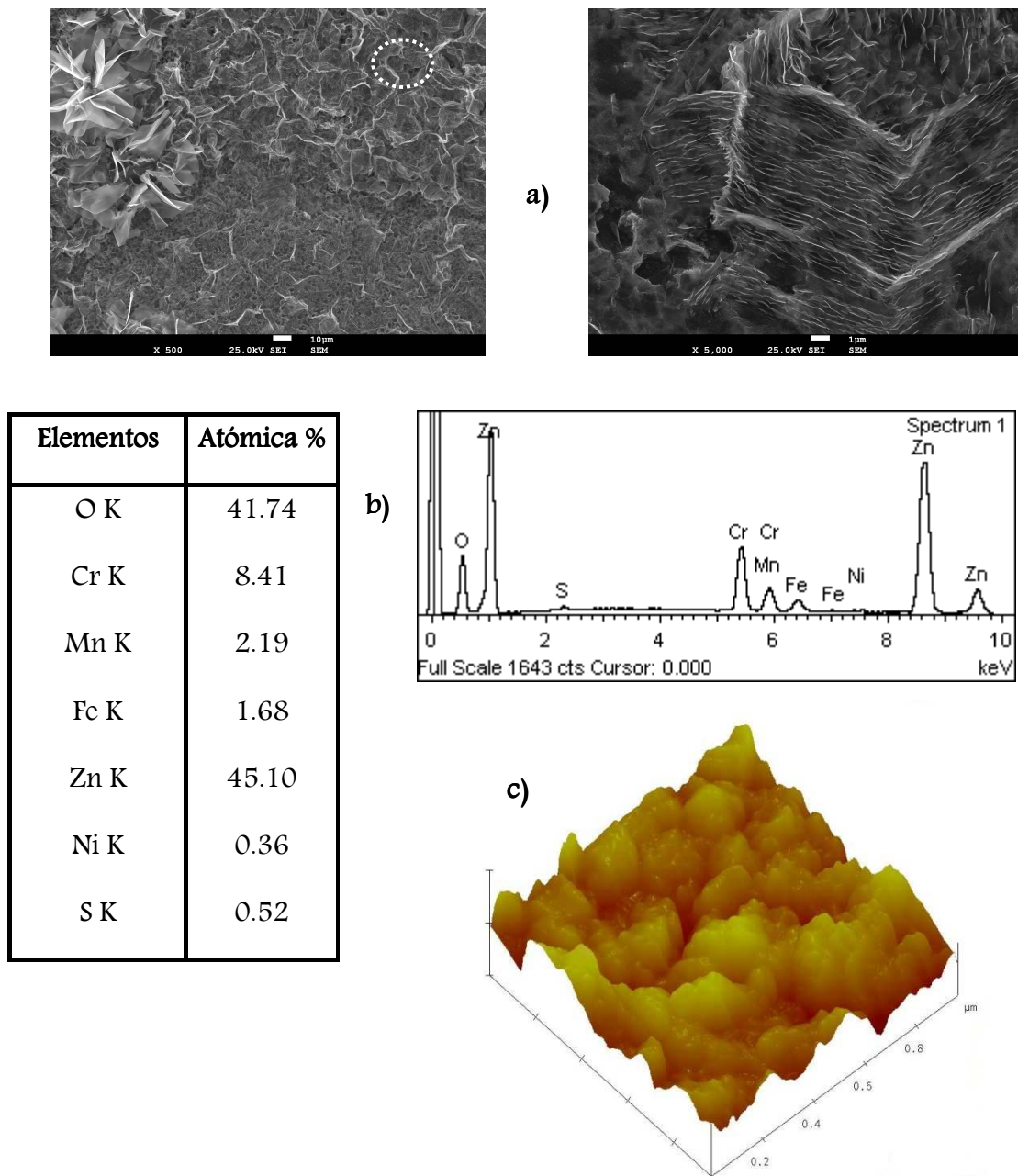


Figura 43 – a) Imagens de SEM de um electrodeposito de Zn modificado, em substrato de aço; b) Valores das percentagens atômicas dos elementos detectados através da análise de EDS da região limitada a tracejado e o respectivo espectro; c) Imagem de AFM de um electrodeposito de Zn modificado em substrato de aço.

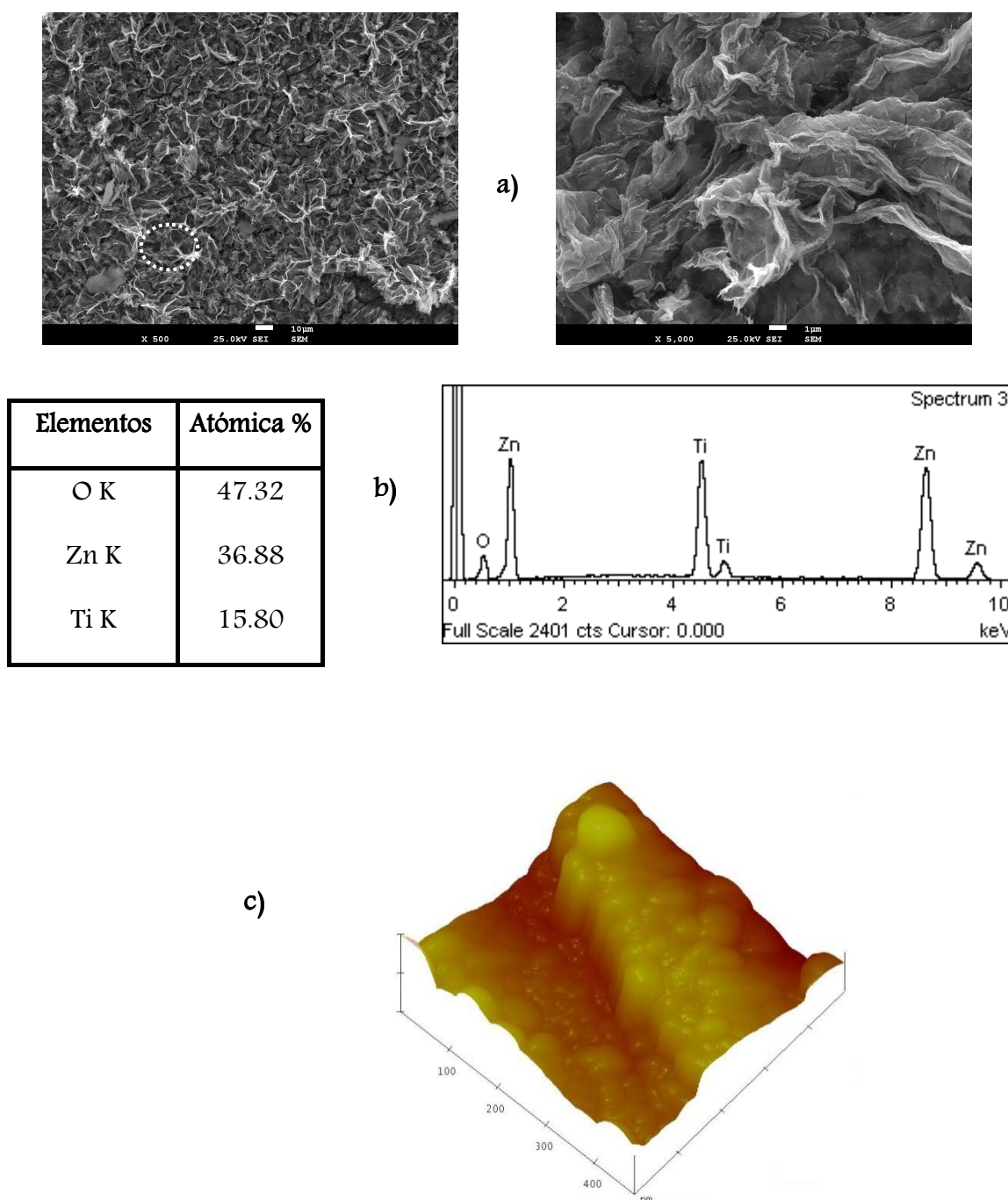


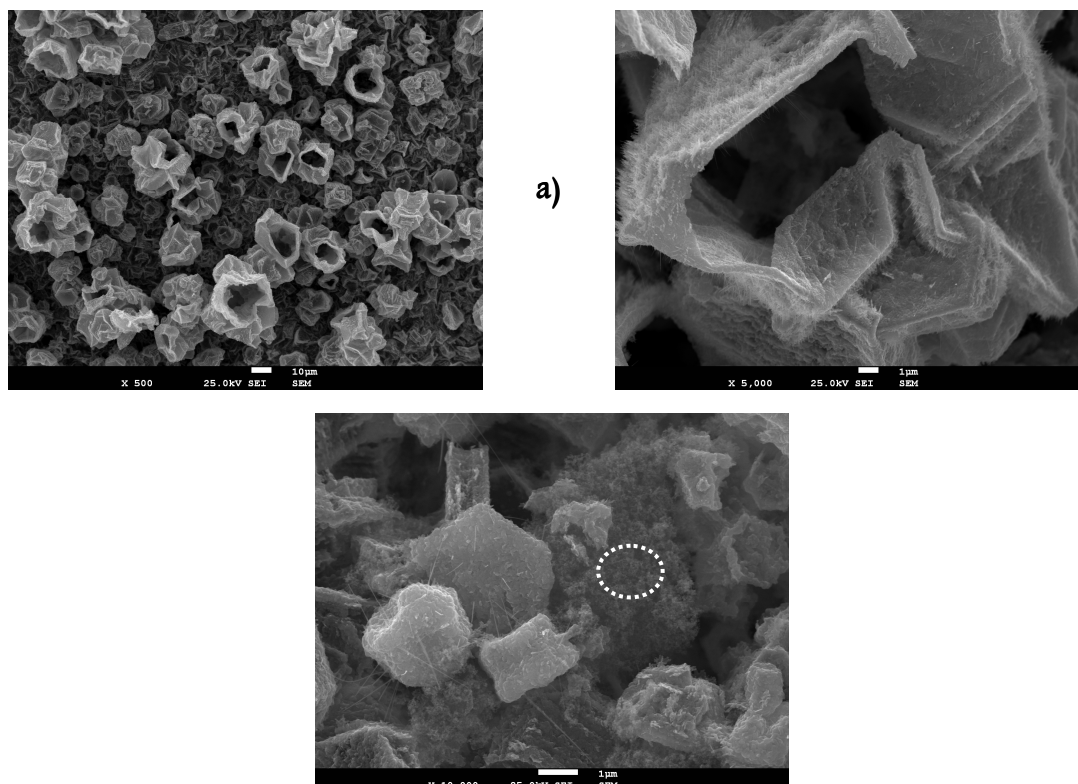
Figura 44 – a) Imagens de SEM de um electrodeposição de Zn modificado, em substrato de titânio; b) Valores das percentagens atômicas e de massa dos elementos detectados através da análise de EDS da região limitada a tracejado e o respectivo espectro; c) Imagem de AFM de um electrodeposição de Zn modificado em substrato de titânio.

Nas imagens de SEM do electrodeposição de Zn modificado, preparado em substrato de titânio (Fig. 44), é visível uma morfologia em forma reticulada. Esta

morfologia poderá dever-se à presença do intermetálico de Ti-Zn formado durante o aquecimento de acordo com [208]. Na análise de EDS, verifica-se a presença dos elementos Ti, Zn e O, indicativo da presença de TiZn₃ e ZnO tal como foi assumido na caracterização por XRD. A imagem de AFM (Fig. 44 c), 400x400 nm²), mostra a irregularidade nanométrica da superfície.

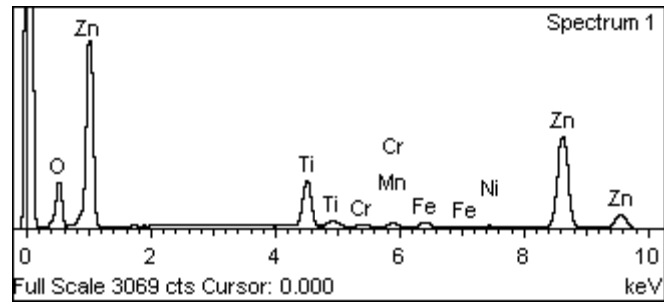
B) Electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados

A morfologia dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados, é semelhante qualquer que seja o perfil de aquecimento aplicado. Assim, encontra-se representado na Figura 45 as imagens de SEM de um electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado, preparado em substrato de aço, a análise de EDS e imagem de AFM de um electrodepósito de Zn modificado, preparado em substrato de aço.



Elementos	Atômica %
O K	57.57
Cr K	0.25
Mn K	0.68
Fe K	0.86
Zn K	33.74
Ni K	0.20
Ti K	6.70

b)



c)

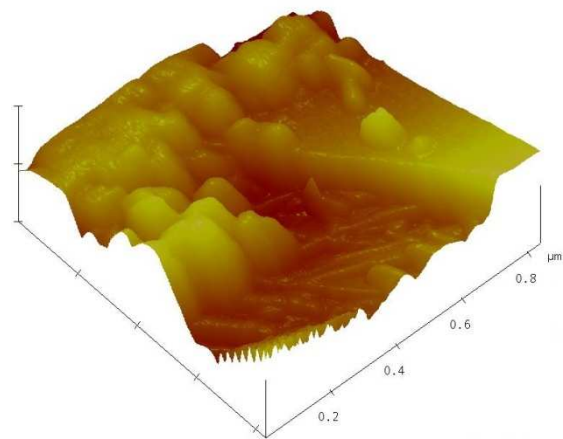
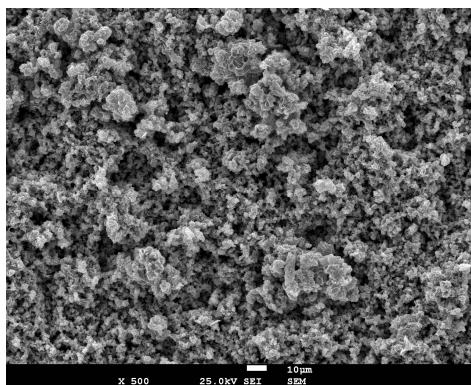
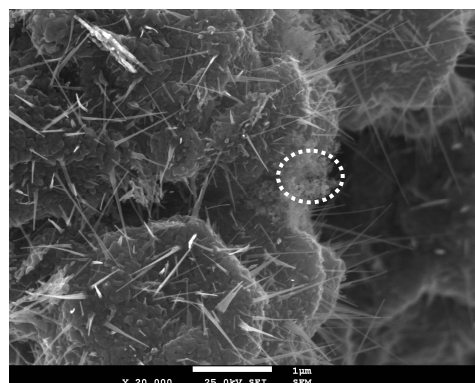
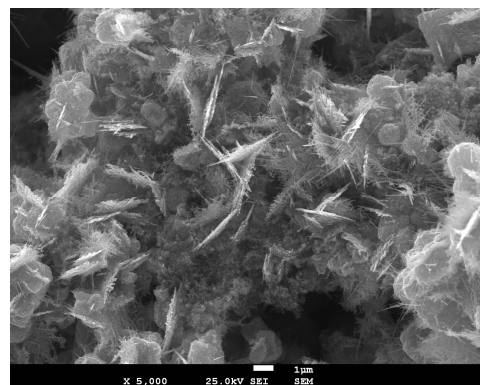


Figura 45 – a) Imagens de SEM de um electrodeposito de Zn-TiO₂ modificado, em substrato de aço; b) Valores das percentagens atômicas e de massa dos elementos detectados através da análise de EDS da região limitada a tracejado e o respectivo espectro; c) Imagem de AFM de um electrodeposito de Zn-TiO₂ modificado em substrato de aço.

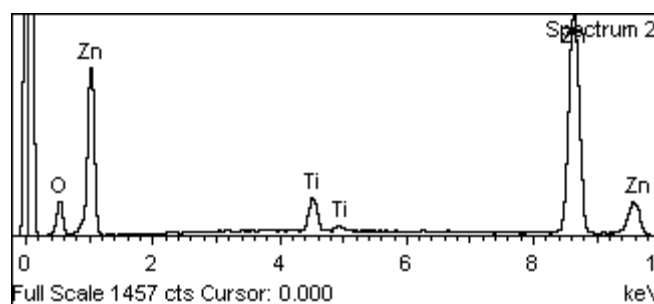


a)



Elementos	Atômica %
O K	36.51
Zn K	59.76
Ti K	3.72

b)



c)

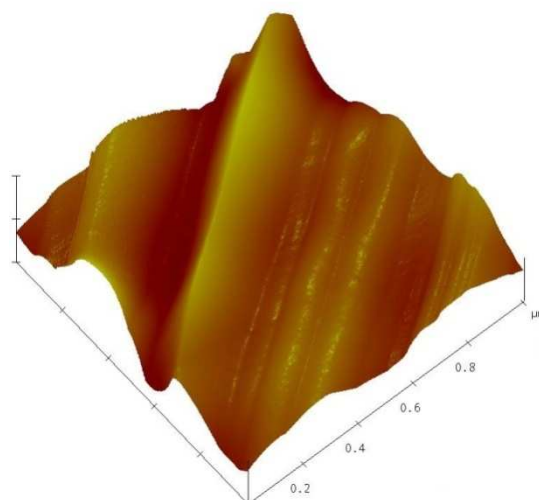


Figura 46 – a) Imagens de SEM de um electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado, em substrato de titânio; b) Valores das percentagens atômicas e de massa dos elementos detectados através da análise de EDS da região limitada a tracejado e o respectivo espectro; c) Imagem de AFM de um electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado em substrato de titânio.

As imagens de SEM representadas na Figura 45 mostram que o aquecimento induz a formação de tubos crescendo verticalmente, nos quais se formam agulhas à superfície. Estas imagens sugerem que sejam nanoagulhas de ZnO que se podem obter a temperaturas próximas de 450 °C de acordo com a literatura [220,221]. Outra morfologia observável nos electrodepositos de Zn-TiO₂ modificados é em forma de grânulos muito finos, cuja análise de EDS confirma ser as partículas de TiO₂ devido a presença de Ti acompanhado do aumento de O [101]. A morfologia observada na imagem de AFM (Fig. 45 c)) complementa e reforça a análise de SEM que mostra que existem diferentes tipos de morfologia na superfície do depósito.

Na Figura 46, estão representadas as imagens de SEM, AFM e a análise de EDS de um electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado, preparado em substrato de titânio. Nestas imagens visualizam-se a formação de cristais hexagonais muito pequenos, nos quais crescem agulhas. Essas agulhas, tal como são possíveis visualizar na Figura 45, são nanoagulhas de ZnO (variando entre 0.66 – 1µm de altura). A. A. Aal et al [222] comprovaram ser possível obter este tipo de morfologia na preparação de filmes de ZnO a 450 °C. Também foram detectados locais onde existem partículas de TiO₂ em maior quantidade, comprovada pela análise de EDS [101]. A imagem de AFM (Fig. 46 c)) mostra uma topografia em forma de filamentos é devida às nanoagulhas de ZnO que foram detectadas por SEM.

4.4. Conclusões

Dos resultados obtidos de XRD, OM e SEM/EDS, pode-se concluir que tanto a velocidade de aquecimento como o tempo influenciam a organização estrutural dos electrodepositos de Zn e Zn-TiO₂, mas quanto à morfologia, não ocorrem modificações significativas entre os vários perfis de aquecimento. As partículas de TiO₂ mostraram ter um papel bastante importante durante os aquecimentos dos electrodepositos, favorecendo a conversão da matriz metálica em ZnO na forma de nanoagulhas.

Quanto ao uso de diferentes substratos na preparação dos electrodepositos de Zn e Zn-TiO₂, verificou-se que após o aquecimento, os electrodepositos preparados no substrato de aço não apresenta estabilidade física suficiente para serem utilizados em processos de fotoelectrodegradação. Assim, nos estudos seguintes, serão utilizadas as amostras preparadas em titânio.

CAPÍTULO 5

DEGRADAÇÃO ELECTROQUÍMICA FOTO-ASSISTIDA DO
IBUPROFENO

5.1. Introdução

A investigação científica na área de tratamento de efluentes tem-se centralizado em métodos e materiais susceptíveis de serem usados na degradação de poluentes orgânicos, principalmente dos medicamentos, pois cada vez mais aparecem em águas residuais medicamentos em concentrações pouco aceitáveis que poderão ser prejudiciais para o meio ambiente.

O ibuprofeno (ácido (*rac*)-2-(4-isobutilfenil)propiónico, IB) é um dos medicamentos que mais se encontra em águas residuais, sendo detectadas concentrações de 0.002 a 2.972 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [222-228]. O Ibuprofeno é resultante de uma mistura racémica de dois enantiómeros *R* e *S*, cujos efeitos farmacológicos desejados são exclusivamente do *S*, sendo a mistura racémica usada como medicamento [229]. Estudos revelaram que para além do medicamento, também são detectados em águas residuais os seus metabolitos resultantes da metabolização oxidativa no corpo humano [223]. Os principais metabolitos são o hidroxi-ibuprofeno (hidroxi-IB), o carboxi-ibuprofeno (carboxi-IB) e o ácido carboxi-hidratrópico (carboxi-HA), que se encontram representados na Fig. 47.

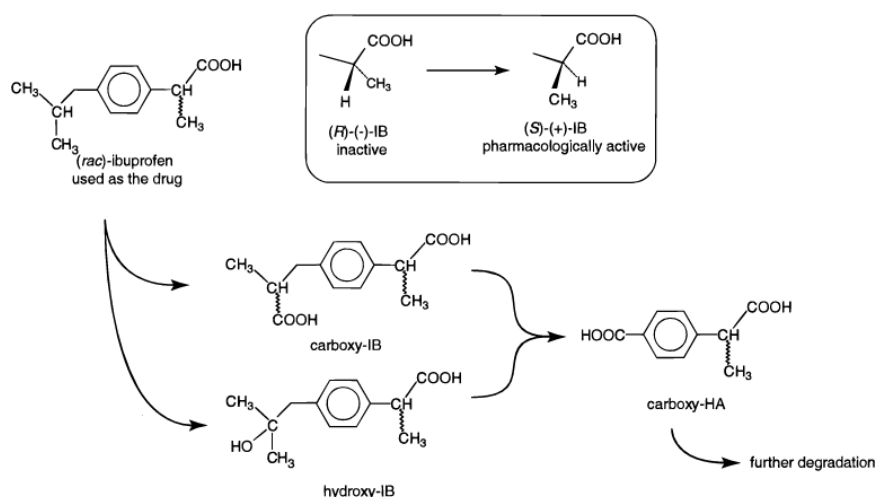


Figura 47 – Possíveis vias do metabolismo oxidativo do Ibuprofeno no corpo humano [223].

A Figura 48 mostra um espectro de absorção característico do Ibuprofeno, cuja banda máxima de absorção localiza-se a 226 nm [230].

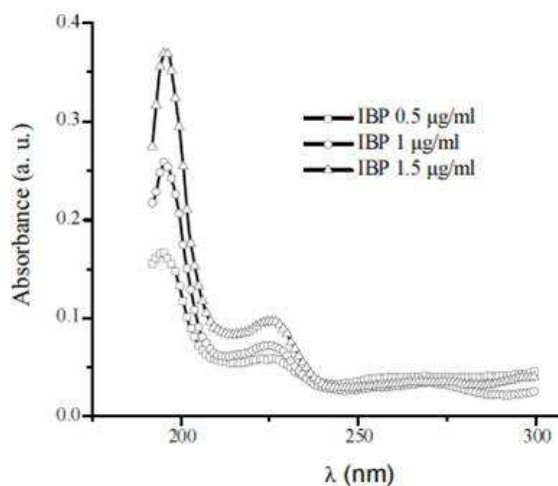


Figura 48 – Espectro de absorção de UV-Vis característico do Ibuprofeno [230].

Os corantes são outros dos poluentes orgânicos que têm sido detectados em tratamento de efluentes, pois a sua principal aplicação é na indústria têxtil e de papel. Neste trabalho usou-se o corante alaranjado de metilo (AO7) pois é uma molécula simples e geralmente utilizada como teste da optimização das condições experimentais (Fig. 49). O seu espectro de absorção de UV-Vis característico (Fig. 50) apresenta uma banda com um máximo de absorção a 485 nm que corresponde à ligação azo ($-N=N-$) que possui, e outras duas bandas com máximos de absorção a 310 e 228 nm, correspondendo aos anéis naftaleno e benzeno, respectivamente [231].

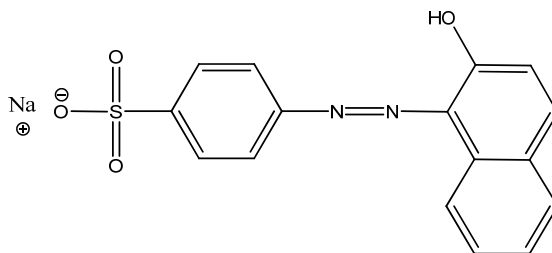


Figura 49 – Estrutura química do corante alaranjado de metilo (AO7).

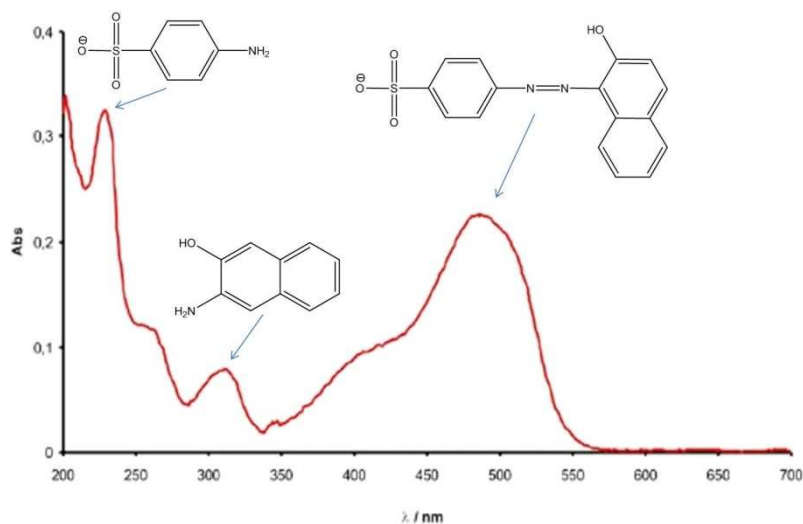


Figura 50 – Espectro de absorção de UV-Vis característico do corante AO7 [128].

No capítulo anterior, estudaram-se condições de oxidação térmica dos electrodeósitos de Zn e Zn-TiO₂, com o objectivo de obter materiais susceptíveis de serem utilizados em fotoelectrodegradação de poluentes orgânicos. Estudos científicos provaram que compósitos ZnO-TiO₂ apresentam uma maior actividade fotocatalítica que usados isoladamente [232].

A Figura 51 mostra o mecanismo da separação de cargas e a reacção fotocatalítica de um compósito de ZnO-TiO₂.

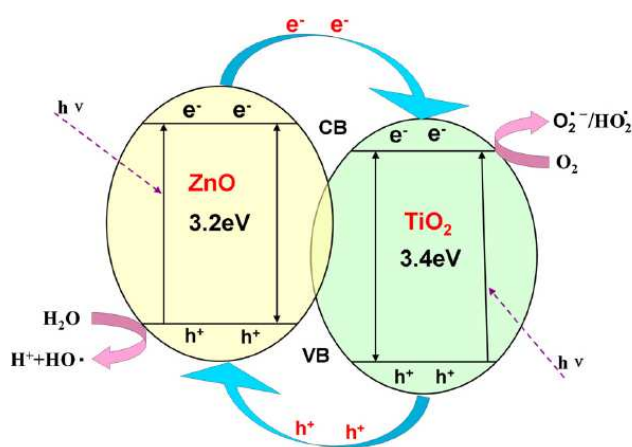


Figura 51 – Diagrama ilustrativo do princípio da separação de carga e actividade fotocatalítica de um compósito de ZnO-TiO₂ [202].

O semicondutor ZnO quando irradiado por fotões, transfere os seus electrões da banda de condução para a do TiO₂. Reciprocamente, as lacunas formadas na banda de valência do TiO₂ são transferidas para o ZnO. Esta eficiência de separação de cargas irá permitir reduzir a recombinação do par electrão/lacuna nos compósitos, desta maneira aumentando a eficiência do processo.

Assim, neste capítulo irá se estudada a eficiência dos compósitos de Zn-TiO₂ modificados, preparados por oxidação térmica, na fotoelectrodegradação do Ibuprofeno.

5.2. Condições Experimentais

Os estudos de fotoelectrodegradação foram realizados com os electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados, preparados em substrato de titânio, pois foram os electrodeósitos que apresentaram maior quantidade de ZnO presente na matriz, mas principalmente porque foram os que apresentavam estabilidade física e aderência ao substrato após os aquecimentos, como foi referido anteriormente. Os electrodeósitos foram inicialmente testados como electrocatalisadores e fotoelectrocatalisadores, usando como molécula modelo o corante AO7 (Fig. 49).

5.2.1. Caracterização Electroquímica dos electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados

A estabilidade dos electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados em solução aquosa foi acompanhada de medidas de potencial em circuito aberto (*ocp*) durante um período de 24 h, sob desarejamento com leve fluxo de N₂ e à temperatura ambiente. A

célula utilizada tinha dois compartimentos, sendo o eléctrodo de trabalho os electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados, o eléctrodo secundário um fio de platina e como eléctrodo de referência um eléctrodo de Ag/AgCl. A solução electrolítica utilizada foi uma solução aquosa de Na₂SO₄ a 0.035 mol.dm⁻³ (pH = 6.2).

Utilizou-se a voltametria cíclica como forma de saber qual o comportamento dos electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados na ausência e na presença do corante AO7. O intervalo de potencial estudado foi entre -0.15 V e 1.20 V vs Ag/AgCl, e a velocidade de varrimento de 20 mV.s⁻¹. A concentração de corante utilizada foi 5 ppm (5 mg.dm⁻³) para um volume de solução de 100 mL. Antes de cada ensaio a solução foi desarejada com um fluxo de N₂ durante 5 min.

5.2.2. Estudo fotoelectroquímico dos electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados

A fotoactividade dos electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados foi determinada tendo em conta a resposta do electrodeósito após calibração do sistema com um fotodíodo de Si, num intervalo de comprimento de onda (c.d.o.) de 300 a 400 nm. Desta forma determinou-se qual o c.d.o. correspondente ao hiato óptico (E_g) do ZnO.

A partir desta informação, estudou-se a fotoelectroactividade dos electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados no c.d.o. máximo. Para tal, realizaram-se fotovoltamogramas. O intervalo de potencial usado foi de -0.15 V a 1.20 V vs Ag/AgCl, a velocidade de varrimento 2 mV.s⁻¹ e a frequência de irradiação 0.1 Hz.

5.2.3. Ensaios de Fotoelectrodegradação

5.2.3.1. Fotoelectrodegradação do Corante AO7

A fotoelectrodegradação do corante AO7 foi realizada potenciostaticamente, sendo o valor de potencial aplicado de 0.8 e 1.0 V vs Ag/AgCl durante 2 h, sob agitação, à temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Realizaram-se ensaios em que o eléctrodo de trabalho foi iluminado a 365 nm e outros em que foi iluminado com luz branca colocada a 16 cm de distância.

Em todos os ensaios foram recolhidas amostras da solução de 30 em 30 min, que foram analisadas através de Espectroscopia de UV-Vis de modo a acompanhar a degradação do corante.

Os electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados, após os ensaios de fotoelectrodegradação, foram caracterizados por XRD, OM e SEM.

5.2.3.2. Fotoelectrodegradação do Ibuprofeno

Nos ensaios de fotoelectrodegradação do Ibuprofeno usaram-se condições análogas às referidas em 5.2.3.1., sendo o electrólito Na₂SO₄ 0.035 mol.dm⁻³ e a concentração de Ibuprofeno de 50 ppm (50 mg.dm⁻³).

Os ensaios foram realizados sob a iluminação de luz branca colocada a 16 cm de distância do eléctrodo de trabalho. O valor de potencial aplicado foi 1.0 V vs Ag/AgCl durante 3 h, sob agitação.

Durante os ensaios foram recolhidas amostras da solução de 1 e 1 h, que foram analisadas por Espectroscopia de UV-Vis, COD e TOC, de modo a acompanhar a degradação do IB.

Os electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados, após o ensaio de fotoelectrodegradação do IB foram caracterizados por XRD, OM e SEM.

5.3. Resultados Experimentais

5.3.1. Caracterização electroquímica dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados

5.3.1.1. Potencial em circuito aberto (*ocp*)

Os electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados, antes de serem utilizados em ensaios de electrodegradação ou fotoelectrodegradação, foram caracterizados por medições de potencial em circuito aberto. Estas são muito comuns quando se pretende ter informação sobre o estado da superfície de um eléctrodo e sua estabilidade em meio aquoso.

A Figura 52 apresenta as variações de *ocp* durante 24 h para um electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado.

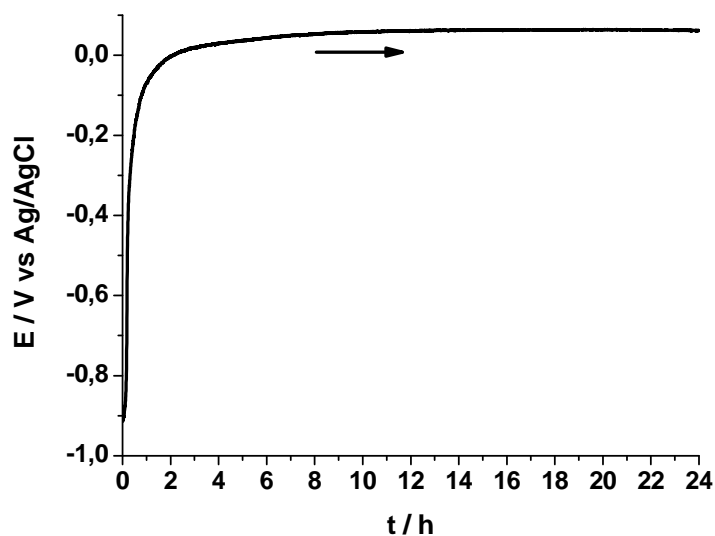
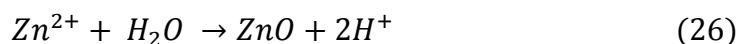


Figura 52 - Variação do potencial em circuito aberto (*ocp*) durante 24 h de um electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado, em solução aquosa de Na₂SO₄ a 0.035 mol.dm⁻³.

Da análise da Figura 52 verifica-se que inicialmente o valor de *ocp* é cerca de -0.9 V vs Ag/AgCl estabilizando, ao fim de 2 h, no valor de potencial 0.06 V vs Ag/AgCl, que se manteve até às 24 h de imersão.

Como os electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados são constituídos maioritariamente por ZnO, onde o zinco se encontra no estado de oxidação 2+, assume-se que não haverá troca electrónica e o equilíbrio que se estabelece é (eq. 26) [233]:



5.3.1.2. Voltametria Cíclica (CV)

A técnica de voltametria cíclica permite compreender e averiguar quais os limites de potencial em que ocorre as reacções de libertação de hidrogénio e de libertação de oxigénio (janela de potencial da interface solução-semicondutor). Desta forma, é possível escolher o valor de potencial ao qual se irão realizar os ensaios de fotoelectrodegradação.

Na Figura 53 estão representados os voltamogramas cíclicos do sistema electrodeósito de Zn-TiO₂ modificado/electrólito na ausência e na presença do corante AO7.

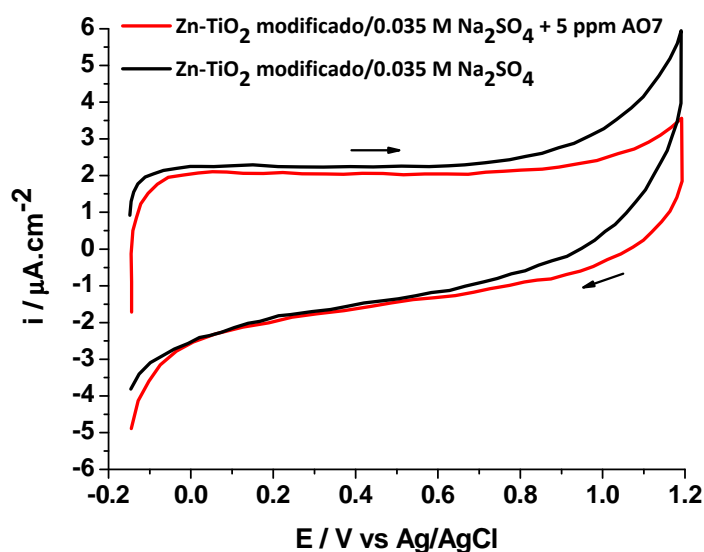


Figura 53 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de Zn-TiO₂ modificado, na ausência e presença de 5 ppm de corante AO7. A velocidade de varrimento foi 20 mV.s⁻¹.

O voltamograma cíclico do sistema eléctrodo/electrólito na ausência de corante, durante o varrimento anódico, apresenta uma densidade de corrente constante até 0.8 V vs Ag/AgCl, aumentando progressivamente até ao potencial de viragem, 1.2 V vs Ag/AgCl. No varrimento inverso a densidade de corrente vai diminuindo até se manter praticamente constante no intervalo de 1 a 0 V vs Ag/AgCl. Na presença do corante AO7, o voltamograma cíclico apresenta um comportamento semelhante apenas variando as densidades de corrente atingidas durante o varrimento directo, sendo menores na presença do corante. Esta diferença de densidade de corrente pode estar relacionada com uma possível passivação do eléctrodo por parte do corante, ficando adsorvido à superfície deste. Outros investigadores verificaram comportamentos semelhantes para outros tipos de eléctrodo [130,234,235].

Uma vez que, na ausência e na presença de corante a densidade de corrente aumenta a partir de 0.8 V vs Ag/AgCl, os estudos de fotoelectrodegradação realizaram-se ao valor de potencial constante de 0.8 V vs Ag/AgCl.

5.3.2. Estudo fotoelectroquímico dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados

5.3.2.1. Fotoactividade dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados

Com o intuito de obter mais informações quanto às propriedades fotoelectroquímicas dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados, foram medidas fotocorrentes a diferentes c.d.o., de forma a obter a eficiência do material exposto a uma incidência de luz. Os resultados de eficiência apresentados na Figura 54 foram obtidos em relação a um fotodíodo de Si que foi utilizado na calibração do sistema.

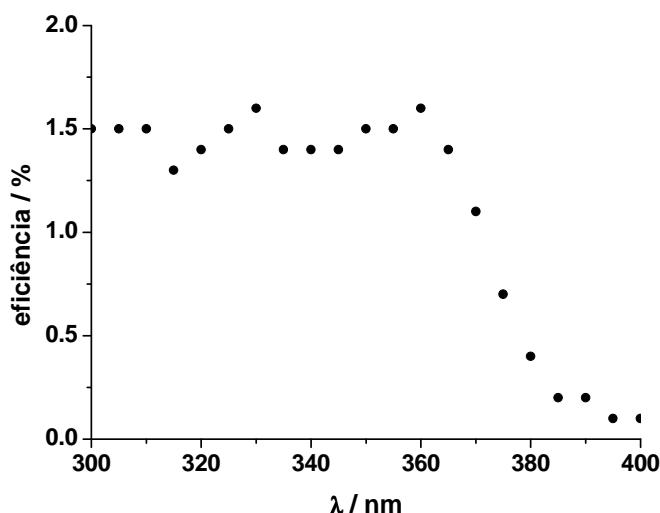


Figura 54 – Valores de eficiência para o intervalo de c.d.o. de 300 a 400 nm, de um electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado.

Como se pode observar, a resposta espectral é aproximadamente constante para c.d.o. inferiores a 360 nm, apresentando um decaimento para c.d.o. superiores. Esta sensibilidade que ocorre num intervalo de c.d.o. longo poderá ser devido estados de impurezas que tenham um E_g dentro da banda proibida do ZnO (368 nm, 3.37 eV) [236]. L. M. Peter obteve um resultado semelhante no estudo de propriedades fotoelectroquímicas de filmes de sulfureto de cádmio (CdS) [237].

Segundo os dados de XRD dos electrodeposições de Zn-TiO₂ modificados, o ZnO é um dos principais compostos da matriz. Através das imagens de SEM/EDS é possível afirmar que as partículas de TiO₂ presentes na matriz são uma percentagem mínima comparativamente com a quantidade de ZnO que se observa. Desta forma, pode-se afirmar que a eficiência dos electrodeposições de Zn-TiO₂ modificados é maioritariamente devido ao ZnO.

5.3.2.2. Fotoelectroactividade dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados

Considerando 365 nm o c.d.o. ao qual o ZnO apresenta maior eficiência, os fotovoltamogramas apresentados na Figura 55 foram obtidos a esse c.d.o., e registados a uma velocidade de varrimento baixa (2 mV.s^{-1}) e sob irradiação alternada. Para comparação, aqueceu-se um disco de titânio nas mesmas condições que os electrodepósitos e traçou-se o seu perfil fotocorrente-potencial.

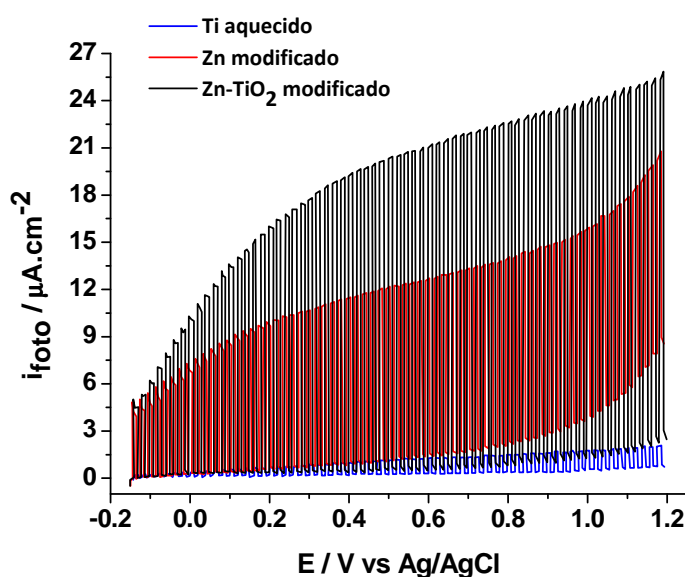


Figura 55 – Fotovoltamogramas dos electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ modificados, no intervalo de potencial -0.15 a 1.20 V vs Ag/AgCl, em $0.035 \text{ mol.dm}^{-3}$ de Na_2SO_4 . Velocidade de varrimento de 2 mV.s^{-1} e frequência da iluminação de 0.1 Hz.

Observando os fotovoltamogramas obtidos para os electrodepósitos de Zn e Zn-TiO₂ modificados, verifica-se que o de Zn-TiO₂ apresenta fotocorrentes anódicas maiores que o de Zn. Também se observa que para o electrodepósito de Zn a fotocorrente na ausência e na presença de luz aumenta a partir de 0.8 V vs Ag/AgCl, estando este aumento provavelmente relacionado com o início da reacção de libertação de oxigénio.

O facto do electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado apresentar valores de fotocorrente maiores está associado à presença maioritária do ZnO em conjunto com

as partículas de TiO_2 incorporadas na matriz. Ambos são semicondutores fotoelectroactivos [70] e quando presentes na forma de compósito ZnO-TiO_2 originam fotocorrentes mais elevadas. D. Chen et al. [238] justifica este aumento como uma sinergia dos dois materiais promovendo maiores eficiências da injeção de electrões para o filme de compósito ZnO-TiO_2 e na captação de electrões por parte do substrato. Este tipo de comportamento também foi observado por S. Somasundaram em filmes semicondutores de óxidos metálicos com matriz de WO_3 e incorporação de nanopartículas de TiO_2 [239].

Na Figura 56 estão representados os fotovoltamogramas do electrodeposição de Zn-TiO_2 modificado na ausência e na presença de 5 ppm do corante AO7, sob irradiação alternada.

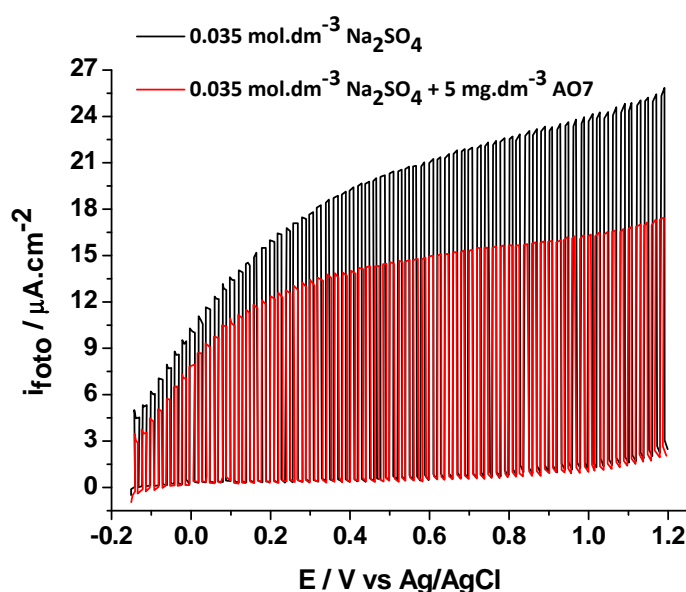


Figura 56 – Fotovoltamogramas obtidos para o Zn-TiO_2 modificado, no intervalo de potencial -0.15 a 1.20 V vs Ag/AgCl , em $0.035 \text{ mol.dm}^{-3}$ de Na_2SO_4 , na ausência e na presença de 5 ppm de corante AO7. Velocidade de varrimento de 2 mV.s^{-1} e frequência da iluminação de 0.1 Hz .

Nos fotovoltamogramas da Figura 56 verifica-se que, tanto na ausência como na presença do corante, os fotovoltamogramas apresentam formatos semelhantes, mas a intensidade de fotocorrente é menor na presença do corante. Tipicamente, um

semicondutor do tipo n, como o ZnO e o TiO₂ origina elevadas fotocorrentes anódicas, que diminuem na presença de corante [240]. Esta diminuição é devida à absorção da luz pelo próprio corante [111].

5.3.3. Ensaio de Fotoelectrodegradação

5.3.3.1. Fotoelectrodegradação do corante AO7

A) Espectroscopia de UV-Vis

A Espectroscopia de UV-Vis é uma técnica muito utilizada para acompanhar processos de degradação de poluentes orgânicos no tratamento de águas residuais.

Na Figura 57 estão representados os espectros de UV-Vis para soluções com 5 ppm de corante AO7 em 0.035 mol.dm⁻³ de Na₂SO₄. Após fotoelectrodegradação realizada a potenciais diferentes, utilizando como fotoânodo um electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado iluminado com luz monocromática $\lambda = 365$ nm (a) e luz branca (b).

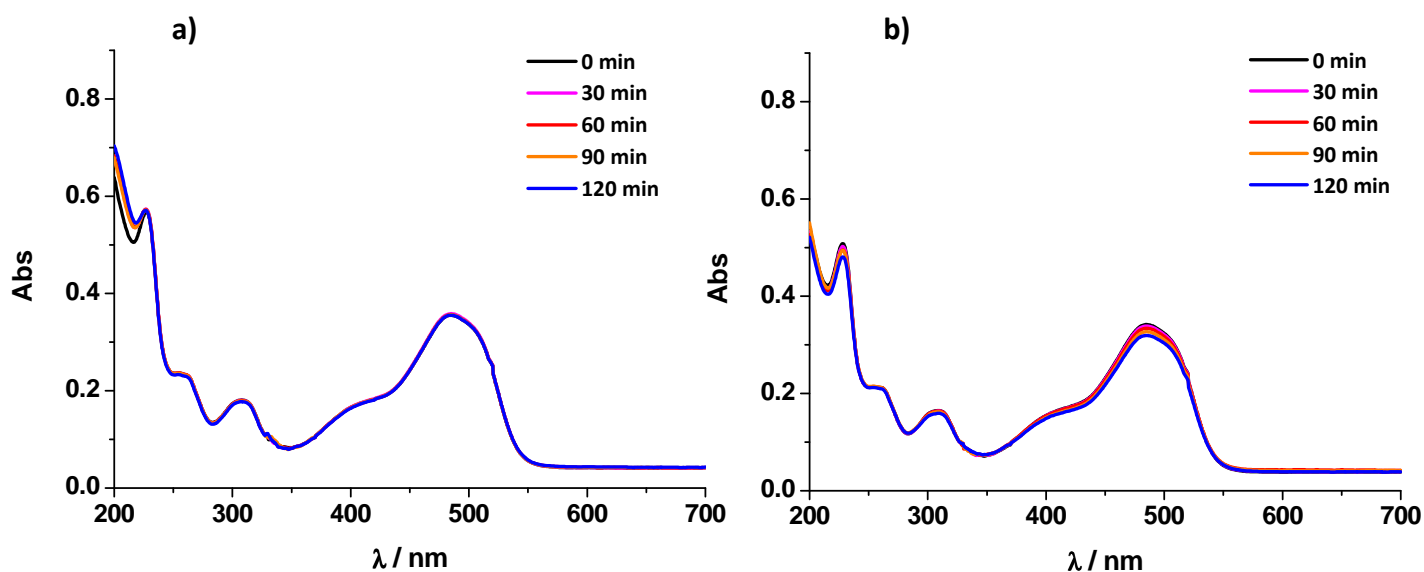


Figura 57 – Evolução dos espectros de UV-Vis com o tempo de irradiação para uma solução de 5 ppm de AO7 em 0.035 mol.dm⁻³ de Na₂SO₄, para um potencial aplicado de 0.8 V vs Ag/AgCl. a) $\lambda = 365$ nm e b) luz branca.

Na Figura 57 a), verifica-se que durante as 2 h de ensaio não ocorre degradação significativa do corante AO7, pois não se observa a diminuição das bandas de absorção a 485, 310 e 228 nm, características deste corante.

Assim, decidiu-se manter o mesmo valor de potencial e irradiar o eléctrodo com luz branca.

A Figura 57 b), mostra uma ligeira diminuição das bandas de absorção a 485 e 228 nm. Esta diminuição permite afirmar que ocorreu fotoelectrodegradação do corante. Seria necessário para a sua total degradação, aumentar o tempo de irradiação mantendo o valor de potencial aplicado ou tornar o potencial mais positivo.

Optou-se por aumentar o valor de potencial aplicado para 1.0 V vs Ag/AgCl. O espectro de UV-Vis resultante da fotoelectrodegradação do corante AO7 encontra-se representado na Figura 58.

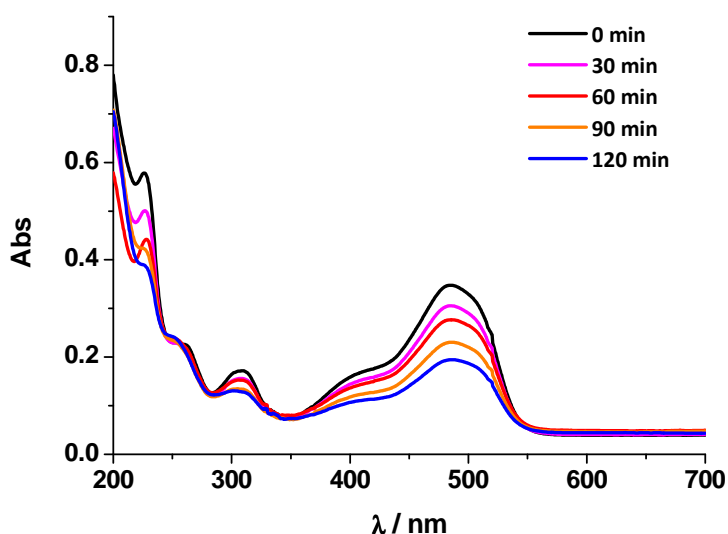


Figura 58 – Evolução dos espectros de UV-Vis com o tempo de irradiação para uma solução inicial de 5 ppm de AO7 em $0.035 \text{ mol.dm}^{-3}$ de Na_2SO_4 , para um potencial aplicado de 1.0 V vs Ag/AgCl e irradiação de luz branca.

Como se pode verificar pela análise dos espectros de UV-Vis, ocorreu uma diminuição das bandas de absorção 485, 310 e 228 nm ao longo do tempo,

comprovando a degradação parcial do corante AO7. A diminuição da banda de absorção a 485 nm corresponde à quebra da ligação azo ($-N=N-$) do corante, levando a perda de coloração da solução. Estes resultados estão de acordo com os publicados para a degradação electroquímica e fotoelectroquímica do AO7, usando eléctrodos de diamante dopado com boro (BDD) e filmes mesoporosos de TiO_2 , respectivamente [241,242].

A partir do valor de absorvância da banda a 485 nm foram calculadas as concentrações das amostras de AO7 ao longo do tempo, Figura 59. As concentrações das amostras foram calculadas a partir da lei de Lambert-Beer (eq. 13).

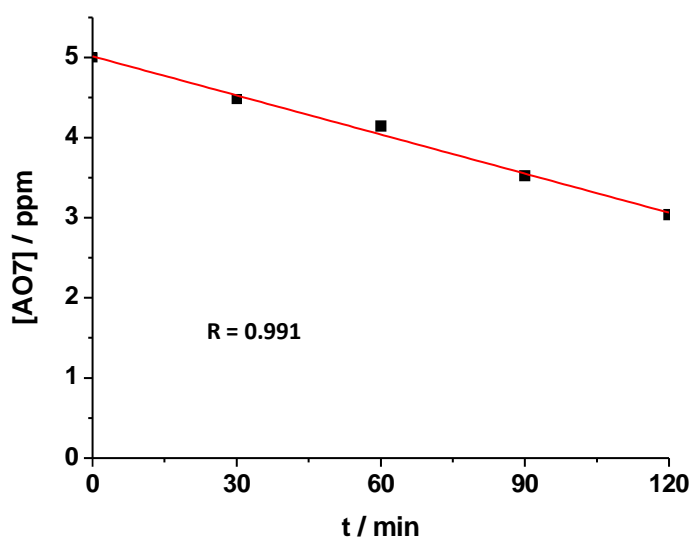


Figura 59 – Variação da concentração do corante AO7 em função do tempo, para a fotoelectrodegradação realizada ao potencial de 1.0 V vs Ag/AgCl e sob irradiação com luz branca.

Verifica-se uma variação linear da concentração do corante AO7 ao longo do tempo.

A partir das concentrações obtidas nas amostras recolhidas ao longo do tempo e com base na equação (14), calculou-se a percentagem de remoção de cor do corante AO7, em solução, ao longo da fotoelectrodegradação.

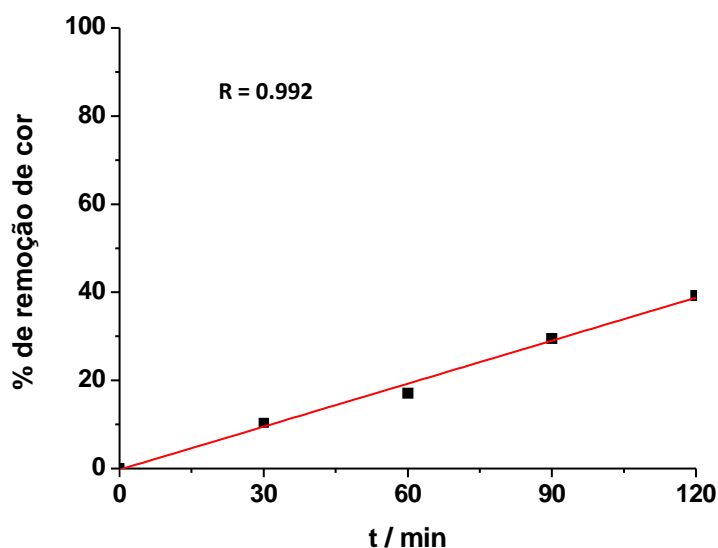


Figura 60 – Variação da percentagem de remoção de cor de uma solução de 5 ppm de corante AO7 ao longo do tempo de fotoelectrodegradação.

Ao fim de 2 h de ensaio, verificou-se uma remoção de cor de aproximadamente 40 %.

Do estudo realizado com o corante AO7, concluiu-se que as condições aplicadas no último ensaio promoveram uma maior taxa da degradação do corante. Assim, procedeu-se à fotoelectrodegradação do Ibuprofeno nas mesmas condições, porforma a perceber se as condições serão adequadas para tal.

B) Caracterização Estrutural

Os electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados utilizados como fotoânodo na fotoelectrodegradação do corante AO7 foram caracterizados por XRD com o objectivo de verificar possíveis alterações que tenham ocorrido durante o processo.

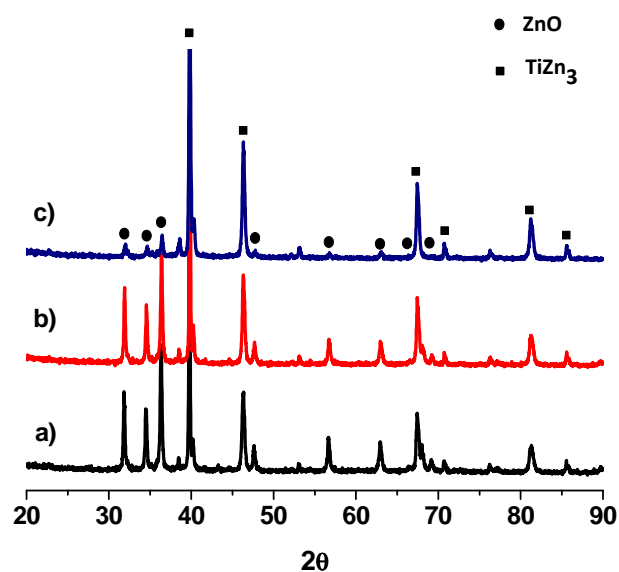


Figura 61 - Difractogramas de um electrodepósito de Zn-TiO_2 modificado utilizado nos ensaios de fotoelectrodegradação. a) antes de utilização em fotoelectrodegradação; b) após ensaio de fotoelectrodegradação a 0.8 V e sob incidência de luz a 365 nm, durante 2 h; c) após ensaio de fotoelectrodegradação a 0.8 V e sob incidência de luz branca, durante 2 h.

Como se pode verificar na Figura 61, quando se aplicou 0.8 V e o eléctrodo foi iluminado com radiação de $\lambda = 365$ nm, não se observa alterações no difractograma. No entanto quando se fez incidir luz branca, a intensidade dos picos de difracção referentes ao ZnO reduziu significativamente, aumentando a intensidade dos picos de intermetálico TiZn_3 .

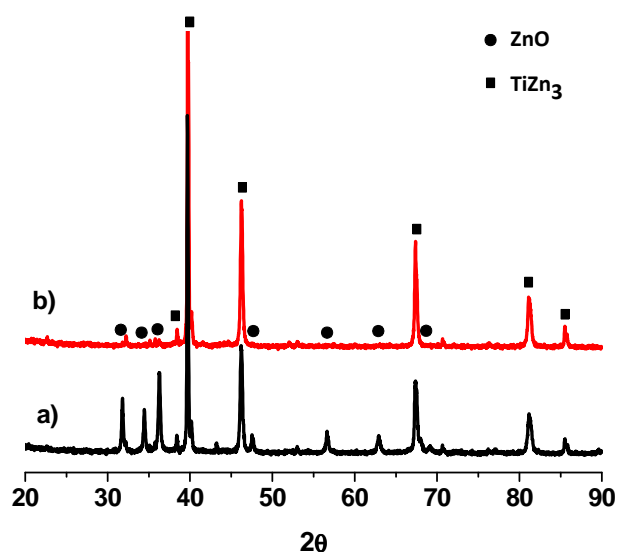


Figura 62 – Difractogramas de um electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado utilizado no ensaio de fotoelectrodegradação a 1.0 V vs Ag/AgCl e sob incidência de luz branca. a) antes e b) após ensaio de fotoelectrodegradação durante 2 h.

Quando se aplicou 1.0 V vs Ag/AgCl e irradiou-se com luz branca durante 2 h, verificou-se que os picos de difracção do ZnO são quase inexistentes.

A análise estrutural sugere que o ZnO presente nos electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificado dissolve-se parcialmente durante a fotoelectrodegradação. Este tipo de resultados já foram encontrados por outros investigadores que pretendiam utilizar eléctrodos de composição semelhante [243]. A instabilidade do ZnO pode ser explicada pelo facto do potencial de decomposição padrão do ZnO ser menos positivo que o potencial de equilíbrio do par redox H₂O | O₂ [244].

C) Caracterização Morfológica

De forma a comprovar a dissolução parcial do ZnO seguida pela análise estrutural, observaram-se por OM e SEM os electrodeósitos de Zn-TiO₂ modificados depois dos ensaios de fotoelectrodegradação do corante AO7.

Na Figura 63 estão representadas imagens de OM e de SEM dos electrodepósitos de Zn-TiO₂ modificados após os ensaios de fotoelectrodegradação do corante AO7.

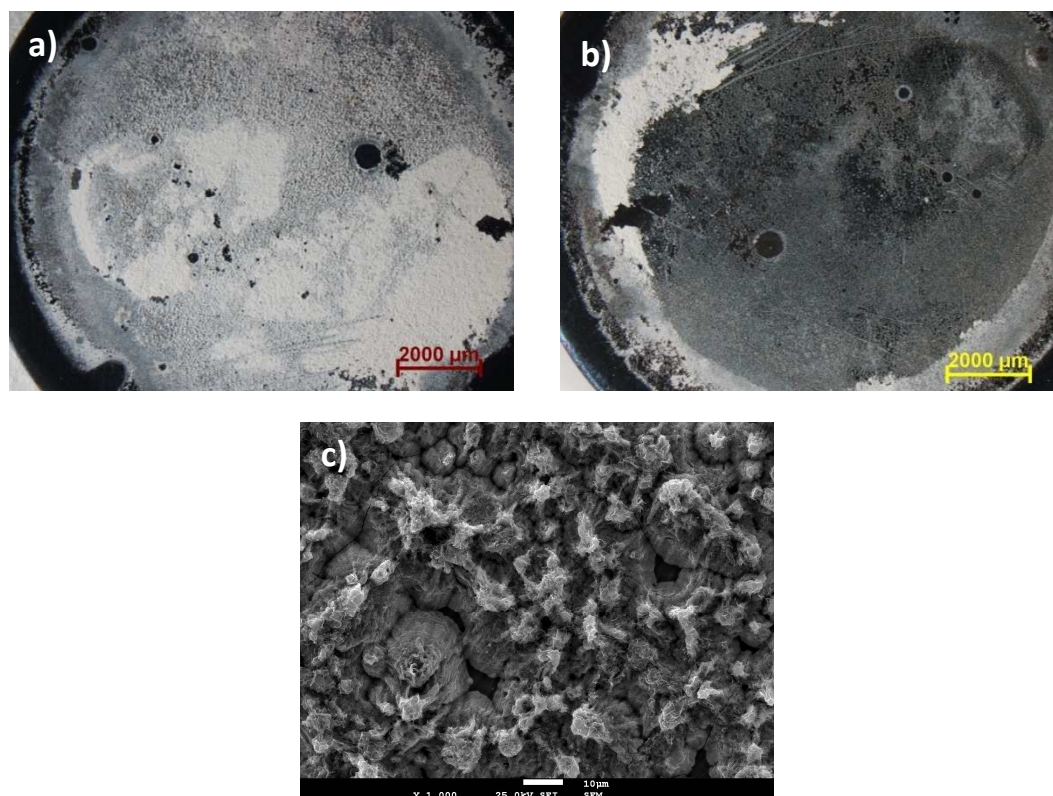


Figura 63 – Imagens de OM do electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado após os ensaios de fotoelectrodegradação do corante AO7: a) 0.8 V vs Ag/AgCl e irradiação com luz $\lambda = 365$ nm; b) 0.8 V vs Ag/AgCl e irradiação com luz branca. c) imagem de SEM do electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado após o ensaio de fotoelectrodegradação do corante AO7 aplicando 0.8 V vs Ag/AgCl e irradiação de luz branca.

Na imagem de OM apresentada na Figura 63 a) verifica-se a presença de uma camada branca que corresponde ao ZnO, no entanto quando se aplicou o mesmo potencial e o eléctrodo foi iluminado com luz branca, essa camada foi parcialmente removida. Este resultado está em concordância com os dados de XRD. A imagem de SEM apresentada na Figura 63 c) confirma a dissolução do ZnO uma vez que não se observam as agulhas características.

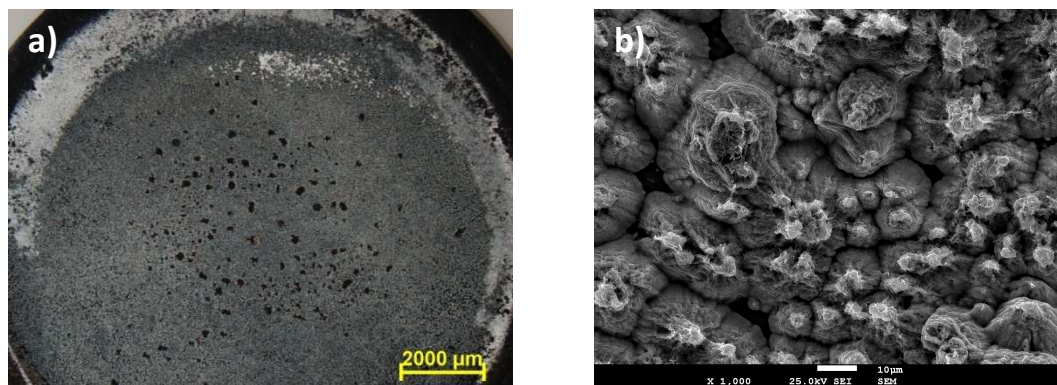


Figura 64 – a) Imagem de OM e b) imagem de SEM do electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado após o ensaio de fotoelectrodegradação do corante AO7 aplicando 1.0 V vs Ag/AgCl e irradiação com luz branca.

As imagens de OM e SEM do electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado apresentadas na Figura 64 comprovam mais uma vez a dissolução parcial do ZnO presente na matriz e estão em concordância com os dados de XRD. Este resultado está concordante com o estudo de I. Saeki et al. que provaram ocorrer uma dissolução parcial do eléctrodo de ZnO quando irradiado com luz branca e sujeito a 1.0 V vs Ag/AgCl [243]. Por outro lado, é de referir a existência de orifícios à superfície do electrodepósito provocados pela libertação de O₂.

5.3.3.2. Fotoelectrodegradação do Ibuprofeno

A) Espectroscopia de UV-Vis

Os espectros de absorção da fotoelectrodegradação do Ibuprofeno ao longo do tempo estão representados na Figura 65.

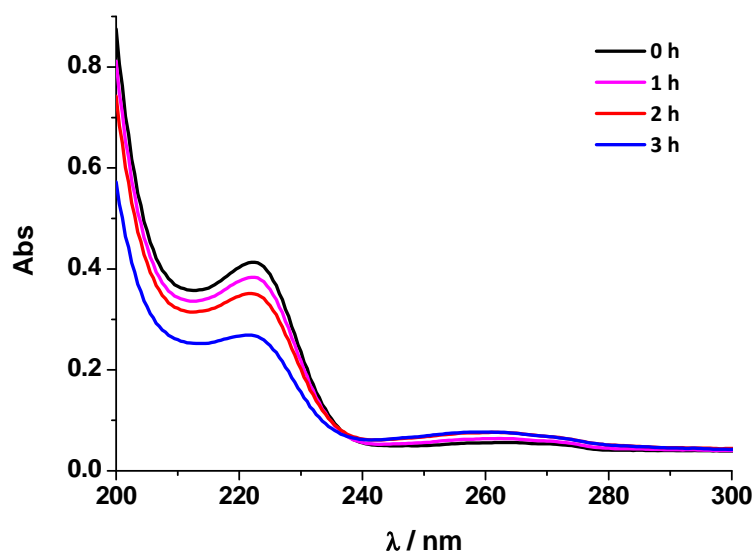


Figura 65 – Evolução dos espectros de UV-Vis com o tempo de irradiação para uma solução inicial de 50 ppm de IB em $0.035 \text{ mol.dm}^{-3}$ de Na_2SO_4 , para um potencial aplicado de 1.0 V vs Ag/AgCl e irradiação de luz branca.

Como se pode verificar pela análise dos espectros de UV-Vis da Figura 65, ocorre uma diminuição da banda de absorção a 222 nm ao longo do tempo e que a banda a 264 nm é sobreposta por uma nova banda, com um máximo de absorvância a 262 nm, cuja sua intensidade vai aumentando ao longo do tempo. Esta nova banda pode dever-se à formação de novas ligações C-O, promovidas pelo ataque de espécies muito oxidantes, tais como os radicais hidroxilo e persulfatos formados à superfície do fotoânodo, como foi sugerido por Brillas et al. [245]. O ataque a um carbono terciário de um grupo isobutilo, através de radicais hidroxilo, pode levar à formação de duplas ligações conjugadas, tal como se encontra representado na Figura 66.

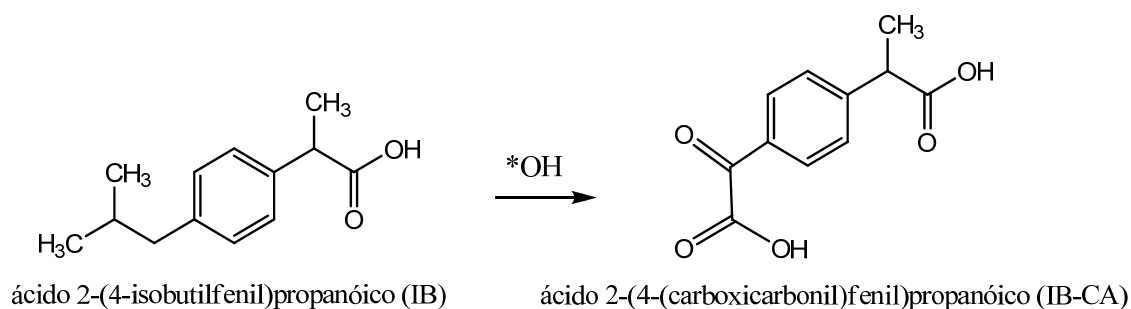


Figura 66 – Esquema da formação de um possível intermediário da fotoelectrodegradação do IB [130].

Uma hipótese para a degradação do IB será a reacção deste com os radicais hidroxilo formando-se o IB-CA, seguida da abertura do anel aromático e posterior mineralização dos produtos formados [130]. Após a abertura do anel, a mineralização será muito rápida pois esta ocorre normalmente por uma clivagem na posição meta do anel aromático [246], originando produtos que absorvem na região do amarelo a 380 nm. No entanto, essas bandas não foram observadas nos espectros de UV-Vis obtidos. Outros investigadores sugerem diferentes intermediários para a degradação do IB [247], pelo que mais estudos são necessários, para esclarecer este assunto.

A partir do valor de absorvância da banda a 222 nm foram calculadas as concentrações das amostras de IB ao longo do tempo, que se encontram representadas na Figura 67.

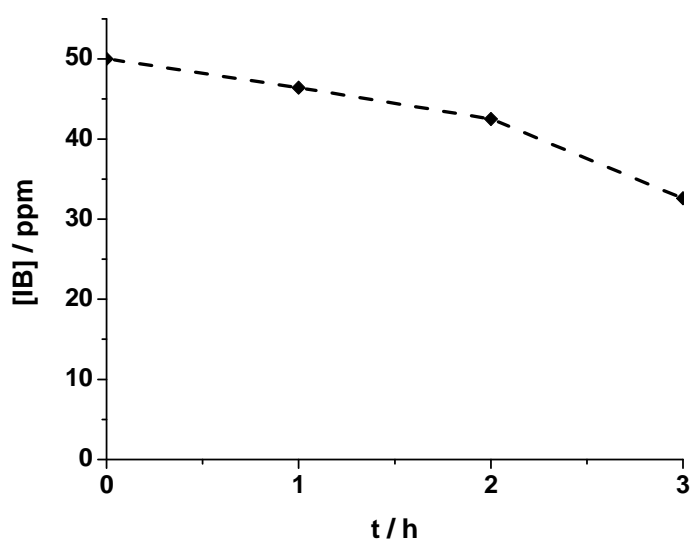


Figura 67 – Variação da concentração do IB em função do tempo, para um ensaio de fotoelectrodegradação usando como potencial aplicado 1.0 V e irradiação com luz branca.

Sabendo que a concentração inicial de IB foi 50 ppm, verifica-se uma diminuição gradual da concentração ao longo do tempo, atingindo-se ao fim de 3 h de ensaio uma concentração aproximada de 30 ppm.

A partir das concentrações obtidas nas amostras recolhidas ao longo do tempo e com base na equação (14), calculou-se a percentagem de remoção do medicamento em solução ao longo do processo de fotoelectrodegradação.

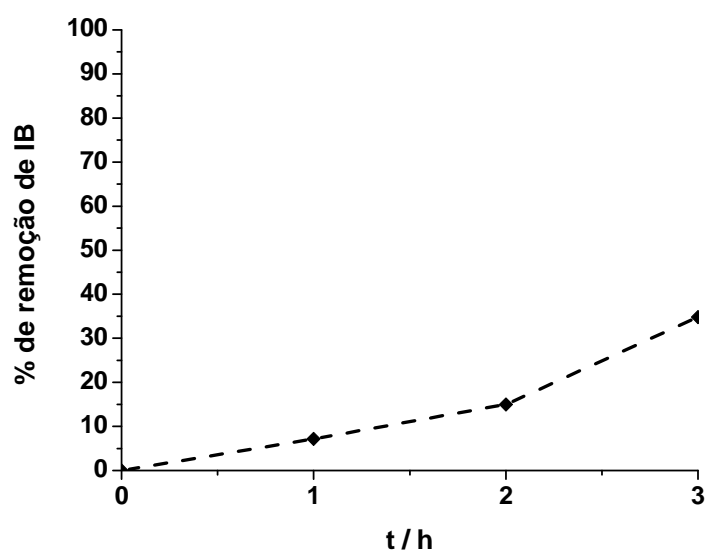


Figura 68 – Variação da percentagem de remoção de IB de uma solução de 50 ppm de Ibu ao longo do tempo do ensaio de fotoelectrodegradação.

Ao fim de 3 h de ensaio, verificou-se uma remoção de IB de aproximadamente 35 %, o que indica a degradação parcial do Ibuprofeno.

B) Carência Química de Oxigénio e Carbono Orgânico Total (COD e TOC)

Os resultados obtidos para COD e TOC encontram-se representados na Figura 69.

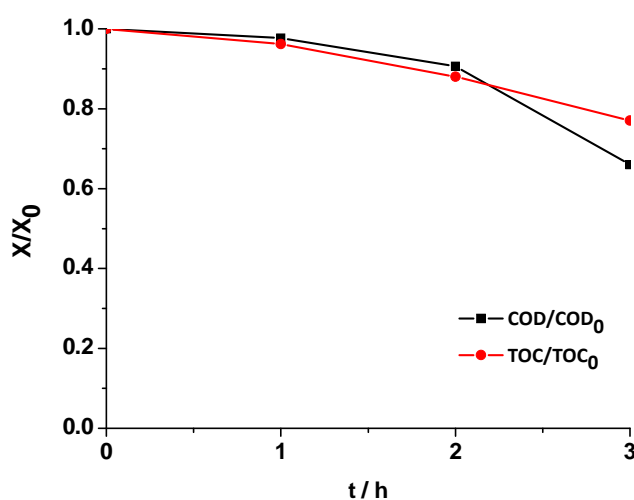


Figura 69 – Variação da razão de remoção com o tempo de COD e TOC para a fotoelectrodegradação do IB.

Após análise destes resultados, verifica-se a remoção de ambos ao longo do tempo, apresentando ao fim de 3 h uma taxa de remoção de 44% de COD e 33% de TOC.

Estes resultados sugerem e confirmam que o processo de fotoeletrodegradação foi bem sucedido.

C) Caracterização Estrutural

Realizou-se a análise de XRD do eléctrodo após o ensaio de fotoeletrodegradação do IB, cujos resultados são mostrados na Figura 70.

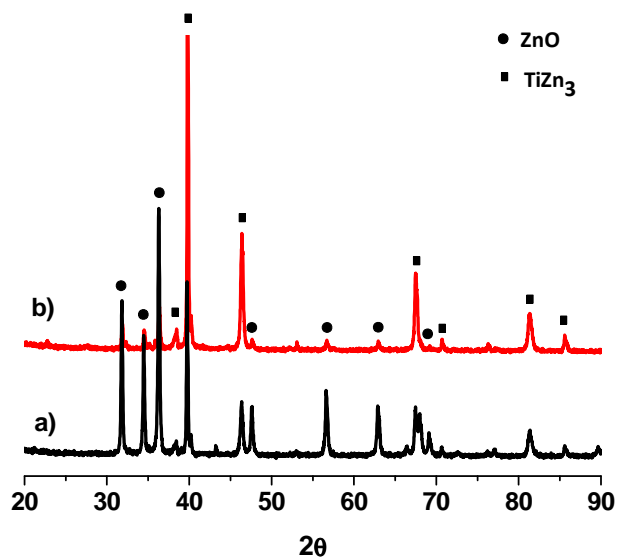


Figura 70 - Difractogramas de um electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado utilizado no ensaio de fotoeletrodegradação a 1.0 V vs Ag/AgCl e sob irradiação com luz branca. a) antes e b) após ensaio de fotoeletrodegradação durante 3 h.

Da análise de XRD do electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado antes e depois de usado no ensaio de fotoeletrodegradação, verifica-se a diminuição da intensidade dos picos de difracção do ZnO, acompanhada pelo aumento da intensidade dos picos de difracção referentes ao intermetálico TiZn_3 . Esta diminuição dos picos de ZnO sugerem novamente uma possível foto-dissolução do ZnO quando irradiado por radiação UV [248].

D) Caracterização Morfológica

Obtiveram-se imagens de OM e SEM para complementar a informação estrutural do electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado usado na fotoelectrodegradação do IB.

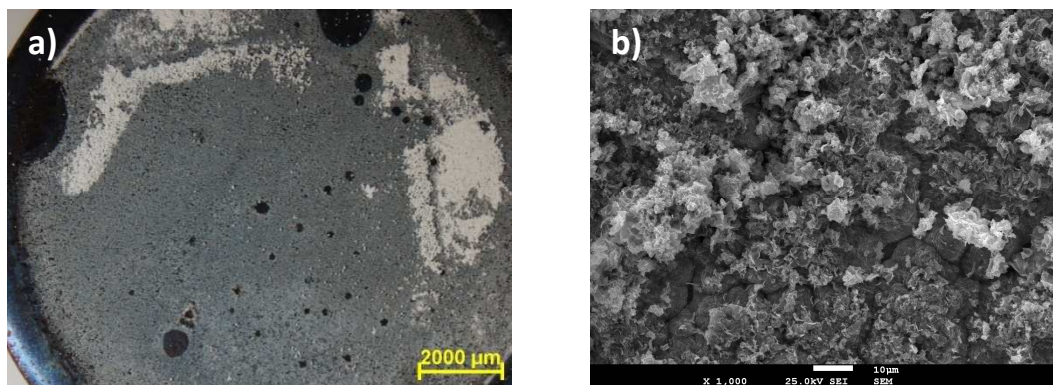


Figura 71 – a) Imagem de OM e b) imagem de SEM do electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado após o ensaio de fotoelectrodegradação do Ibu aplicando 1.0 V vs Ag/AgCl e irradiação com luz branca.

As imagens de OM e SEM do electrodeposição de Zn-TiO₂ modificado apresentadas na Figura 71 comprovam a dissolução parcial do ZnO presente na matriz, devido ao desaparecimento da camada branca relativa ao ZnO dissolveu-se. Estes resultados estão em concordância com os obtidos por XRD.

5.4. Conclusões

A fotoactividade e fotoelectroactividade dos electrodeposições de Zn-TiO₂ modificados devem-se à actividade fotoelectrocatalítica resultante das sinergias entre ZnO e TiO₂. Os electrodeposições de Zn-TiO₂ modificados, demonstraram ser eficientes quando aplicados na fotoelectrodegradação do IB, apresentando uma taxa de remoção de medicamento de 35 %, ao fim de 3 h. No entanto, estes materiais evidenciaram instabilidade com a irradiação proveniente da foto-dissolução do ZnO.

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando, que o objectivo principal deste trabalho era a preparação de nanocompósitos capazes de serem aplicados em processos de fotoelectrodegradação de medicamentos, pode-se afirmar que o objectivo foi alcançado.

Durante o decorrer do trabalho foram estudados vários parâmetros do processo de electrodeposição utilizado na preparação dos nanocompósitos. O primeiro a ser estudado foi o efeito do perfil de onda quadrada aplicada, no qual se pretendia entender a influência da frequência de impulso. Verificou-se que a frequências de 42 Hz obtêm-se electrodepósitos mais cristalinos e ocorre uma maior incorporação de partículas de TiO_2 na matriz metálica.

A composição da solução electrolítica foi outro dos parâmetros estudados. Concluiu-se que tanto o H_3BO_3 como as partículas de TiO_2 influenciam a estrutura e morfologia da matriz metálica, bem como a reacção da libertação de hidrogénio, provocando alterações no mecanismo de deposição. Contudo, o H_3BO_3 revelou ter uma actividade diferente consoante a natureza do substrato.

No estudo da oxidação térmica dos electrodepósitos de Zn-TiO_2 , estudaram-se as condições de aquecimento que permitissem uma boa eficiência na conversão da matriz de Zn em ZnO. Concluiu-se que quer a velocidade quer o tempo de aquecimento influenciam a organização estrutural dos electrodepósitos, mas não tem influência significativa na morfologia dos mesmos. Em relação aos tipos de substrato utilizado, verificou-se que após o aquecimento, apenas os electrodepósitos de Zn-TiO_2 modificados preparados em titânio, apresentam uma maior conversão da matriz Zn em ZnO e uma estabilidade física suficiente para serem usados em processos de fotoelectrodegradação, sendo essa conversão favorecida pela presença das partículas de TiO_2 .

Quanto à fotoactividade e fotoelectroactividade, os electroddepósitos de Zn-TiO₂ modificados revelaram ter actividade fotoelectrocatalítica devido à sinergia entre ZnO e TiO₂. Estes demonstraram ser eficientes quando aplicados na fotoelectrodegradação do IB, com uma percentagem de 35 % de remoção do medicamento ao fim de 3 h. Todavia, estes materiais evidenciaram instabilidade com a irradiação proveniente da foto-dissolução do ZnO.

Perspectivas de trabalho futuro

Numa fase futura, de forma a completar a análise das soluções resultantes da fotoelectrodegradação de poluentes orgânicos, será necessário recorrer a técnicas analíticas, como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massa (HPLC-MS), para identificar os possíveis intermediários resultantes da degradação dos poluentes. As técnicas de absorção atômica (AA) e espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado (ICP-MS) poderão ser utilizadas para a detecção da existência de zinco em solução, proveniente da foto-dissolução do ZnO durante o processo de fotoelectroelectrodegradação.

Em relação à preparação de novos materiais, outros parâmetros deverão ser tidos em conta, de forma a otimizar o processo de electrodposição de compósitos metálicos.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Kolár, K. Urbánex, T. Látal, *Int. J. Antimicrob. Agents* 17 (2001) 357;
- [2] A. C. Belfroid, A. Van Der Horst, A. D. Velbaak, A. J. Schäfer, G. B. J. Rijs, J. Wegener, W. P. Cofino, *Sci. Total Environ.* 225 (1999) 101;
- [3] T. A. Ternes, P. Kreckel, J. Mueller, *Sci. Total Environ.* 225 (1999) 91;
- [4] L. C. Folmar, M. Hemmer, R. Hemmer, C. Bowman, K. Kroll, N. D. Denslow, *Aquatic Toxicol.* 49 (2000) 77;
- [5] P. T. C. Harrison, P. Holmes, C. D. N. Humfrey, *Sci. Total Environ.* 205 (1997) 97;
- [6] C. M. B. Castro, *Engenharia Sanitária e Ambiental* 7 (2002) 4;
- [7] L. Yang, L. E. Yu, M. B. Ray, *Wat. Res.* 42 (2008) 3480;
- [8] M. M. Huber, S. Canonica, G.-Y. Park, U. V. Gunten, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1016;
- [9] A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1225;
- [10] C. Zwiener, F. H. Frimmel, *Wat. Res.* 34 (2000) 1881;
- [11] B. Halling-Sørensen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. H. Lützhøft, S. E. Jørgensen, *Chemosphere* 36 (1998) 357;
- [12] K. Fent, A. A. Weston, D. Caminada, *Aqua Toxicol.* 76 (2006) 122;
- [13] P. Kay, P. A. Blackwell, A. B. A. Boxall *Environ. Pollut.* 134 (2005) 333;
- [14] A. C. Johnson, R. J. Williams, P. Matthiessen, *Sci. Total Environ.* 362 (2006) 166;
- [15] D. M. Bila, M. Dezotti, *Quim. Nova* 26 (2003) 523;
- [16] T. A. Ternes, *Wat. Res.* 32 (1998) 3245;
- [17] T. V. Madureira, J. C. Barreiro, M. J. Rocha, E. Rocha, Q. B. Cass, M. E. Tiritan, *Sci. Total Env.* 408 (2010) 5513;
- [18] W. Giger, A. C. Alder, E. M. Golet, H. P. E. Kohler, C. S. McArdell, E. Molnar, H. Siegrist, M. J. F. Suter, *Chimia* 57 (2003) 485;

- [19] L. Rizzo, H. Selcuk, A. Nikolaou, V. Belgiorno, M. Bekbolet, S. Meric, *Global Nest J.* 7 (2005) 95;
- [20] G. D. Pavlogeorgatos, N. S. Thomaidis, A. D. Nikolaou, T. D. Lekkas, *Global Nest J.* 8 (2006) 1;
- [21] D. W. Kolpin, E. T. Furlog, M. T. Meyer, E. M. Thurman, S. D. Zaugg, L. B. Barber, H. T. Buxton, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202;
- [22] I. H. Rogers, I. K. Birtwell, G. M. Kruznyski, *Wat. Pollut. Res. J. Can.* 21 (1986) 187
- [23] T. A. Ternes, M. Stumpf, J. Mueller, K. Haberer, R.-D. Wilken, M. Servos, *Sci. Total Environ.* 225 (1999) 81;
- [24] D. M. Bila, M. Dezotti, *Quim. Nova* 26 (2003) 523; A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1225;
- [25] X. Z. Li, C. He, N. Graham, Y. Xiong, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 741;
- [26] I. A. Balcioğlu, M. Ötker, *Chemosphere* 50 (2003) 85;
- [27] K. Ikehata, N. J. Naghashkar, M. G. Ei-Din, *Ozone Sci. Eng.* 28 (2006) 353;
- [28] E. Tauchert, S. Schneider, J. L. de Morais, P. Peralta-Zamora, *Chemosphere* 64 (2006) 1458;
- [29] S. K. Marttinen, R. H. Kettunen, K. M. Sormunen, R. M. Soimasuo, J. A. Rintala, *Chemosphere* 46 (2002) 851;
- [30] D. Trebouet, J. P. Schlumpf, P. Jaouen, F. Quemeneur, *Water Res.* 35 (2001) 2935;
- [31] Z. Wang, Z. Zhang, Y. Lin, N. Deng, T. Tao, K. Zhuo, *J. Hazard Mater.* 95 (2002) 153;
- [32] M. A. Martins, I. C. Ferreira, I. M. Santos, M. J. Queiroz, N. Lima, *Actas da 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente* 3 (1999) 211;

- [33] Y. M. Slokar, A. M. Marechal, *Dyes and Pigm.* 37 (1998) 335;
- [34] A. Uygur, F. J. Kargi, *Environ. Manage.* 71 (2004) 9;
- [35] D. Gandini, E. Mahé, P. A. Michaud, W. Haenni, A. Perret, Ch. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1345;
- [36] L. Di Palma, P. Ferrantelli, C. Merli, E. Petrucci, *Waste Manage.* 22 (2002) 951;
- [37] I. Ozturk, M. Altinbas, I. Koyuncu, O. Arikan, C. Gomec–Yangin, *Waste Manage.* 23 (2003) 441;
- [38] M. A. Rauf, S. S. Ashraf, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 10;
- [39] P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 609;
- [40] E. Neyens, J. Baeyens, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33;
- [41] D. Rajkumar, K. Palanivelu, *J. Hazard. Mater.* B113 (2004) 123;
- [42] F. Méndez–Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez, *Water Res.* 44 (2010) 589;
- [43] D. Klauson, J. Babkina, K. Stepanova, M. Krichevskaya, S. Preis, *Catalys. Today* 151 (2010) 39;
- [44] G. Waldner, M. Pourmodjib, R. Bauer, M. Neumann–Spallart, *Chemosphere* 50 (2003) 989;
- [45] X. Zhao, J. Qu, H. Liu, Z. Qiang, R. Liu, C. Hu, *Appl. Catalys. B: Environ.* 91 (2009) 539;
- [46] R. S. Freire, R. Pelegrini, L. T. Kubota, N. Durán, *Quí. Nova* 43 (2000) 504;
- [47] M. Antoniadou, D. I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, *Sol. Ener. Mater. & Sol Cells* 94 (2010) 592
- [48] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A* 108 (1997) 1;
- [49] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *J. Hydrog. Ener.* 31 (2007) 2664;
- [50] J. M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115;

- [51] D. Bahnemann, *Sol. Energy* 77 (2004) 445;
- [52] J. Zhao, X. D. Yang, *Build. Environ.* 38 (2003) 645;
- [53] O. Khaselev, J. A. Turner, *Science* 280 (1998) 425;
- [54] D. I. Kondarides, V. M. Daskalaki, A. Patsoura, X. E. Verykios, *Catal. Lett.* 122 (2008) 26;
- [55] M. Graetzel, *Nature* 414 (2001) 338;
- [56] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Japan. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269;
- [57] A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi* 72 (1969) 108;
- [58] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1;
- [59] M. A. Rauf, S. S. Ashraf, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 10;
- [60] C. A. Martínez-Huitle, E. Brillas, *Appl. Catalys. B: Environ.* 87 (2009) 105;
- [61] M. A. Rauf, S. S. Ashraf, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 10;
- [62] R. Pelton, X. Geng, M. Brook, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 127 (2006) 43;
- [63] N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, *J. Coll. Interf. Sci.* 295 (2006) 159;
- [64] B. Yue, Y. Zhou, J. Xu, Z. Wu, X. Zhang, Y. Zou, S. Jin, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1325;
- [65] W. Gernjak, M. Fuerhacker, P. Fernández-Ibañez, J. Blanco, S. Malato, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 121;
- [66] A. Durán, J. M. Monteagudo, E. Amores, *Appl. Catal. B: Environ.* 80 (2008) 42;
- [67] N. Sobana, M. Swaminathan, *Separ. Purif. Technol.* 56 (2007) 101;
- [68] E. Yassitepe, H. C. Yatmaz, C. Öztürk, C. Duran, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 198 (2008) 1;
- [69] X. Z. Li, C. He, N. Graham, Y. Ziong, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 741;

- [70] S. T. Cheng, C. R. Chenthamarakshan, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *Res. Chem. Intermed.* 33 (2007) 225;
- [71] N. R. de Tacconi, C. A. Boyles, K. Rajeshwar, *Langmuir* 16 (2000) 5665;
- [72] M. Zhou, W.-Y. Lin, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.* 402 (1996) 221;
- [73] S. Ito, T. Deguchi, K. Imai, M. Iwasaki, H. Tada, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999) 440;
- [74] T. Deguchi, K. Imai, H. Matsui, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4723;
- [75] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003;
- [76] A. Hovestad, L. J. J. Janssen, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 519;
- [77] B. Conway, C. Vayenas, R. White, M. Gamboa-Adelco, *Modern Aspect of Electrochemistry*, Vol. 38, Klumer Academic/Plenum Publishers, New York, 2005
- [78] J. L. Stojak, J. Fransaer, J. B. Talbot, *Review of Electrocodeposition*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002;
- [79] S. Licht, *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Vol. 6, Wiley-VCH, Weinheim, 2002;
- [80] N. Guglielmi, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1009;
- [81] J. P. Celis, J. R. Roos, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1508;
- [82] F. Wünsche, A. Bund, W. Plieth, *J. Solid State Electrochem.* 3 (2004) 209;
- [83] E. J. Podlaha, *Nano Lett.* 1 (2001) 413;
- [84] C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 371;
- [85] R. V. Williams, *Electro. Metal Finish.* 3 (1966) 92;
- [86] J. C. Whithers, *Prod. Finish.* 8 (1962);

- [87] P. W. Martin, R. V. Williams, *Proc. Interfinish'64*, British Iron and Steel Research Assoc., London, **1964**;
- [88] K. I. Popov, S. S. Djokić, B. N. Grgur, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Kluwer, Academic/Plenum Publishers, New York, **2002**;
- [89] C. Buelens, J. P. Celis, J. R. Roos, *J. Appl. Electrochem.* 13 (**1983**) 541;
- [90] B. J. Hwang, C. S. Hwang, *J. Electrochem. Soc.* 140 (**1993**) 979;
- [91] J. Celis, J. R. Roos, *J. Electrochem. Soc.* 124 (**1977**) 1508;
- [92] H. Hatter, R. Hempelmann, *Z. Phys. Chem.* 222 (**2008**) 319;
- [93] V. Medelienė, V. Stankevič, G. Bikulcius, *Surf. Coat. Technol.* 168 (**2003**) 161;
- [94] N. R. de Tacconi, H. Wenren, K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.* 144 (**1997**) 3159;
- [95] M. Zhou, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.* 421 (**1997**) 111;
- [96] A. Roldan, E. Gómez, S. Pané, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* 37 (**2007**) 575;
- [97] Y.-J. Xue, D. Zhu, F. Zhao, *J. Mater. Sci.* 39 (**2004**) 4063;
- [98] S. Tao, D. Y. Li, *Nanotechnol.* 17 (**2006**) 65
- [99] R. K. Pandey, S. N. Sahu, S. Chandra, *Handbook of semiconductor electrodeposition*, Marcel Dekker, inc., New York, **1996**;
- [100] A. M. O. Brett, C. M. A. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, New York, **1994**;
- [101] A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, M. H. Mendonça, M. F. Costa, *J. Solid State Electrochem.* 9 (**2005**) 190;
- [102] R. Eisler, "Zinc Hazard to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review", *Contaminant Hazard Reviews* (Laurel, Maryland: U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service) (10) (**1993**);
- [103] P. T. Kissinger, W. R. Heinman, *J. Chem. Edu.* 60 (**1983**) 702;

- [104] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Gratzel, *Helv. Chim. Acta* 61 (1987) 2720;
- [105] M. J. Powers, T. J. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 102 (1980) 1289;
- [106] J. J. V. Benschoten, J. Y. Lewis, W. R. Heineman, D. A. Roston, P. T. Kissinger, *J. Chem. Edu.* 60 (1983) 772;
- [107] J. M. Bobbitt, J. P. Wills, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1978;
- [108] F. S. Nelsen, C. R. Kessel, D. J. Brien, F. Weinhold, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2116;
- [109] G. Stewart, T. S. Kuntzleman, J. R. Amend, M. J. Collins, *J. Chem. Edu.* 86 (2009) 1080;
- [110] C. A. Rice, J. T. Spence, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2845;
- [111] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., Wiley, New York, 1980;
- [112] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Intrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985;
- [113] M. Noel, K. I. Vasu, *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, Aspect Publications, London, 1990;
- [114] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., Wiley, New York, 2001;
- [115] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd Ed., Wiley & Sons, New Jersey, 2006;
- [116] A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 863;
- [117] S. J. A. Salomé, *Uma alternativa ambiental ao cádmio: ligas nanoestruturadas de zinco e estanho*, Tese de Mestrado em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2009;
- [118] T. C. A. Frade, *Preparação de filmes nanocompósitos de Zn-TiO₂ para serem utilizados na electrodegradação de produtos farmacêuticos*, Relatório do Projecto

- Tecnológico da Licenciatura em Química Tecnológica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, **2008**;
- [119] M. T. Weller, *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford Science Publications, New York, **1994**;
- [120] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, **1956**;
- [121] D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis, *J. Mater. Sci.* 41 (**2006**) 2869;
- [122] M. W. Davidson, M. Abramowitz, *Optical Microscopy*, <http://microscopy.fsu.edu/primer/pdfs/microscopy.pdf>, consultado a 27/09/2010;
- [123] C. P. M. de Sá, *Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microanálise por raios-X (EDS/WDS)*, Sebenta do Curso do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), **1997**;
- [124] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science: an Introduction*, Springer-Verlag Berlin, **2003**;
- [125] G. Binnig, C. F. Quate, *Phys. Rev. Lett.* 56 (**1986**) 930;
- [126] B. Bhushan, J. Qi, *Nanotechnology* 14 (**2003**) 886;
- [127] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, Brooks/Cole, **2006**;
- [128] R. M. M. Costa, *Preparação de novos materiais utilizáveis como eléctrodos na degradação de corantes*, Tese de Mestrado em Química na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, **2008**;
- [129] A. Eaton, L. Clesceri, A. Greenberg, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21st Ed., American Public Health Association, Washington, **2005**;

- [130] L. Ciriaco, C. Anjo, J. Correia, M. J. Pacheco, A. Lopes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1464;
- [131] M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 206;
- [132] V. M. C. dos Santos, *Degradação Electroquímica de Corantes e Aminas Aromáticas*, Tese de Mestrado em Química Industrial da Universidade da Beira Interior, 2008;
- [133] J. Fustes, A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 1435;
- [134] T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud, J. Crousier, *Corrosion Sci.* 39 (1997) 529;
- [135] C. Cachet, R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 131;
- [136] K. Raeissi, A. Saatchi, M. A. Golozar, J. A. Szpunar, *Surf. Coat. Technol.* 197 (2005) 229;
- [137] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, New York, 1985;
- [138] D. R. Gabe, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 908;
- [139] S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin, G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.* 159 (1983) 267;
- [140] P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 217;
- [141] I. Rodriguez-Torres, G. Valentin, F. Lapicque, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1035;
- [142] J.-W. Kim, J.-Y. Lee, S.-M. Park, *Langmuir* 20 (2004) 459;
- [143] A. Gomes, A. S. Viana, M. I. da Silva Pereira, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) D452;
- [144] S. B. Saidman, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1401;

- [145] P. M. Vereecken, I. Shao, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2572;
- [146] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim, 1996;
- [147] M. S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3313;
- [148] W. G. Horsch, T. Fuwa, *Trans. Electrochem. Soc.* 41 (1922) 363;
- [149] H. E. Harring, W. Blum, *Trans. Electrochem. Soc.* 43 (1923) 365;
- [150] E. Mantzell, *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 174;
- [151] L. D. Hammond, *Trans. Electrochem. Soc.* 45 (1924) 219
- [152] D. J. MacKinnon, J. M. Brannen, *Hydromet.* 27 (1991) 99;
- [153] K. G. Mishra, P. Singh, G. Hefter, D. Muir, *Metall. Mater. Trans. B* 33B (2002) 137;
- [154] A. H. DuRose, *Plat. Surf. Finish.* 64 (1977) 52;
- [155] J. Ji, W. C. Cooper, D. B. Dreisinger, E. Peters, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 642;
- [156] J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2491;
- [157] J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 3102;
- [158] J. Horkans, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1861;
- [159] M. Y. Abyaneh, M. Hashemi-Pour, *Trans. IMF72* (1993) 23;
- [160] K.-M. Yin, B.-T. Lin, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 205;
- [161] T. Frade, V. Bouzón, A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3592;
- [162] D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7362;
- [163] JCPDS-ICDD International Center for Diffraction Data, *Powder Diffraction File Alphabetical Index*, Swathmore, PA, 1988, File 4-0831;
- [164] A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1342;

- [165] Z. A. Matysina, L. M. Chuprina, S. Y. Zaginoichenko, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 167;
- [166] D. Y. Li, J. A. Szpunar, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 47;
- [167] F. Hou, W. Wang, H. Guo, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 3812;
- [168] L. Benea, P. L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 995;
- [169] JCPDS-ICDD International Center for Diffraction Data, *Powder Diffraction File Alphabetical Index*, Swarthmore, PA, 1988, File 21-1272 para anatase, File 21-1276 para rutilo;
- [170] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 1st ed., John Wiley & Sons, 1998;
- [171] Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, Y. Hongying, *Surf. Coat. Tech.* 202 (2008) 1895;
- [172] B. M. Praveen, T. V. Venkatesha, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2418;
- [173] Y. Wu, D. Chang, D. Kim, S.-C. Kwon, *Surf. Coat. Technol.* 173 (2003) 259;
- [174] N. Zech, D. Landolt, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3461;
- [175] T. M. Harris, G. M. Whitney, I. M. Croll, Boric Acid Complexation in the Electrodeposition of Nickel-Iron Alloys, vols. 94-96, *Electrochemical Society Proceedings* (1994), pp. 119-127;
- [176] T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud, J. Crousier, *Corrosion Science* 39 (1997) 529;
- [177] L. M. Baugh, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 669;
- [178] G. Adzic, J. McBreen and M. G. Chu, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1691;
- [179] A. Despic, M. Pavlovic, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 1539;
- [180] B. N. Popov, G. Zheng, R. E. White, *Corrosion Sci.* 36 (1994) 2139;
- [181] G. Zheng, B. N. Popov, R. E. White, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 212;
- [182] P. Diaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 217;
- [183] I. Zouari, F. Lapicque, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 439;

- [184] D. R. Gabe, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 908;
- [185] A. L. Portela, M. L. Teijelo, G. I. Lacconi, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3261;
- [186] M. Pushpavanam, K. Balakrishnan, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 283;
- [187] J. S. Santos, R. Matos, F. Trivinho–Strixino, E. C. Pereira, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 644;
- [188] A. A. El-Shafei, A. Aramata, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 430;
- [189] B. V. Tilak, A. S. Gendron, M. A. Mosoiu, *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977) 495;
- [190] S. Garcia–Blanco, J. Fayos, *Z. Kristallogr.* 127 (1968) 145;
- [191] M. Šupicová, R. Rozik, L. Trnková, R. Oriňáková, M. Gálová, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 61;
- [192] C. Karwas, T. Hepel, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 839;
- [193] J. Vazquez–Arenas, M. Pritzker, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D283;
- [194] D. Aslanidis, J. Fransaer, J. –P. Celis, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2352;
- [195] Y. A. Naik, T. V. Venkatesha, P. V. Nayak, *Turk. J. Chem.* 26 (2002) 725;
- [196] C. Karwas, T. Hepel, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1672;
- [197] Power diffraction file alphabetical index (1988) JCPDS–ICDD International Center for Diffraction Data, Swarthmore, Pa., File 4–0831;
- [198] B. C. Tripathy, S. C. Das, G. T. Hefter, P. Singh, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1229;
- [199] N. Kaneko, N. Shinohara, H. Nezu, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1351;
- [200] A. Rachel, M. Subrahmanyam, P. Boule, *Appl. Catalys. B: Environ.* 37 (2002) 301;
- [201] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69;
- [202] R. Liu, H. Ye, X. Xiong, H. Liu, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 432;
- [203] D. Yuvaraj, K. N. Rao, *Mater. Sci. Engin. B* 164 (2009) 195;

- [204] G. Zou, W. Chen, R. Liu, Z. Xu, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4305;
- [205] Z. W. Li, W. Gao, R. J. Reeves, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 319;
- [206] Y. Ma, C. Y. Kong, X. H. Yang, J. Xu, *Inter. J. Modern Phys. B* 19 (2005) 631;
- [207] R. Ramanauskas, R. Juškenas, A. Kalinichenko, L. F. Garfias-Mesias, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 416;
- [208] X. Tang, F. Yin, X. Wang, J. Wang, X. Su, N.-Y. Tang, *JPEDAV* 28 (2007) 355;
- [209] JCPDS-ICDD International Center for Diffraction Data, *Powder Diffraction File Alphabetical Index*, Swarthmore, PA, 1988, File 32-478;
- [210] F. M. Queiroz, I. Costa, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7024;
- [211] S. Wienströer, M. Fransen, H. Mittelstädt, C. Nazikkol, M. Völker, *JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis*, Vol. 46, 2003, p.291;
- [212] JCPDS-ICDD International Center for Diffraction Data, *Powder Diffraction File Alphabetical Index*, Swarthmore, PA, 1988, File 36-1451;
- [213] M. Guttman, *Mater. Sci. Forum* 155-156 (1994) 527;
- [214] T. Nakamori, Y. Adachi, T. Toki, A. Shibuya, *ISIJ International*, 36 (1996) 179;
- [215] JCPDS-ICDD International Center for Diffraction Data, *Powder Diffraction File Alphabetical Index*, Swarthmore, PA, 1988, File 7-98;
- [216] JCPDS-ICDD International Center for Diffraction Data, *Powder Diffraction File Alphabetical Index*, Swarthmore, PA, 1988, File 36-1451;
- [217] T. Deguchi, K. Imai, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2263;
- [218] C. S. Lin, C. Y. Lee, C. F. Chang, C. H. Chang, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3690;

- [219] G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, C. Savvakis, N. Katsarakis, *Catalys. Today* 151 (2010) 34;
- [220] D. Yuvaraj, K. N. Rao, *Mater. Sci. Eng. B* 164 (2009) 195;
- [221] S. N. F. Hasim, M. A. A. Hamid, R. Shamsudin, A. Jalar, *J. Physis. Chem. Solids* 70 (2009) 1501;
- [222] A. A. Aal, S. A. Mahmoud, A. K. Aboul-Gheit, *Mater. Sci. Eng. C* 29 (2009) 831;
- [223] H.R. Buser, T. Poiger, M. D. Muller, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2529;
- [224] X. S. Miao, B. G. Koenig, C. D. Metcalfe, *J. Chromatogr. A* 952 (2002) 139;
- [225] W. C. Lin, H. C. Chen, W. H. Ding, *J. Chromatogr. A* 1065 (2005) 285;
- [226] O. Gans, R. Sattelberge, S. Scharf, *Vom. Wasser.* 98 (2002) 165;
- [227] S. J. Khan, J. E. Ongerth, *Water Sci. Technol.* 46 (2002) 105;
- [228] P. H. Roberts, K. V. Thomas, *Sci. Total Environ.* 356 (2006) 143;
- [229] A. J. Hutt, J. Caldwell, *J. Pharm. Pharmacol.* 35 (1983) 693;
- [230] A. Gârlea, M. I. Popa, V. Pohoata, V. Melnig, *Roman. J. Biophys.* 17 (2007) 157;
- [231] M. Styliidi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catalys. B: Environ.* 47 (2004) 189;
- [232] K. H. Yoon, J. Cho, D. H. Kang, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 1451;
- [233] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon, 1966;
- [234] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 703;
- [235] M. J. Pacheco, M. L. F. Ciriaco, A. Lopes, I. C. Gonçalves, M. R. Nunes, M. I. Pereira, *Port. Electrochim. Acta* 24 (2006) 273;
- [236] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.* 13 (2001) 113;

- [237] L. M. Peter, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 1073;
- [238] D. Chen, H. Zhang, S. Hu, J. Li, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 117;
- [239] S. Somasundaram, N. Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, *J. Electroanal. Chem.* 577 (2005) 167;
- [240] P. A. Carneiro, M. E. Osugi, J. J. Sene, M. A. Anderson, M. V. B. Zanoni, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3807;
- [241] A. Fernandes, A. Morão, M. Magrinho, A. Lopes, I. Gonçalves, *Dyes and Pigments* 61 (2004) 287;
- [242] J. Li, J. Wang, L. Huang, G. Lu, *Photochem. Photobiol. Sci.* 9 (2010) 39;
- [243] I. Saeki, J. Setaka, R. Furuichi, H. Konno, *J. Electroanal. Chem.* 464 (1999) 238;
- [244] A. J. Bard, M. Wrighton, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1706;
- [245] E. Brillas, I. Sirés, C. Arias, P. L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodriguez, J. A. Garrido, *Chemosphere* 58 (2005) 399;
- [246] R. W. Murdoch, A. G. Hay, *Appl. Environ. Microbiol.* 71 (2005) 6121;
- [247] J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 202;
- [248] J. Han, W. Qiu, W. Gao, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 115.

CAPÍTULO 8

ANEXOS

Anexo A

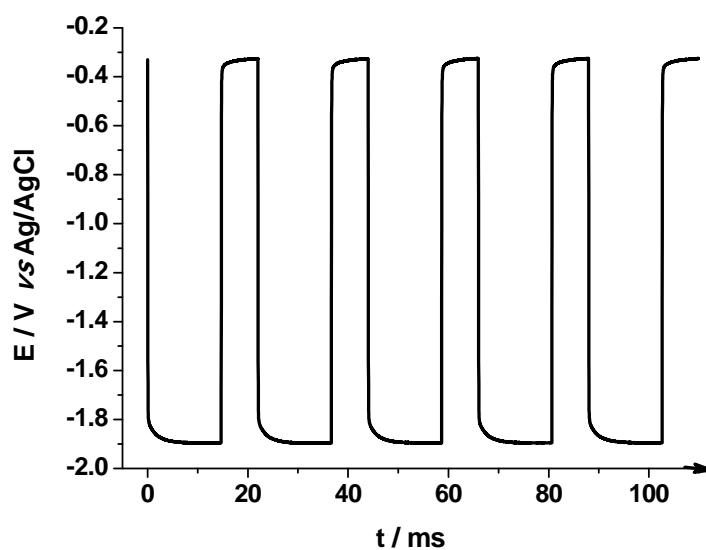


Figura A1 - Transiente E vs t de um electrodepósito de Zn, em substrato de aço, aplicando o perfil de onda quadrada 1.

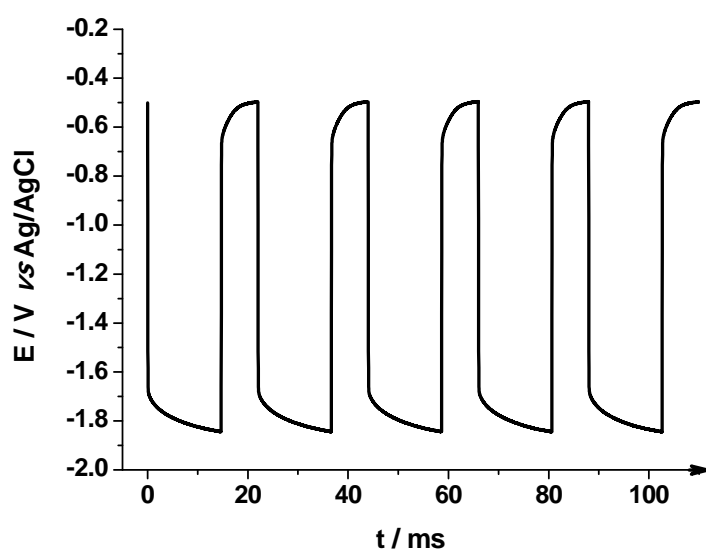


Figura A2 - Transiente E vs t de um electrodepósito de Zn-TiO₂, em substrato de aço, aplicando o perfil de onda quadrada 1.

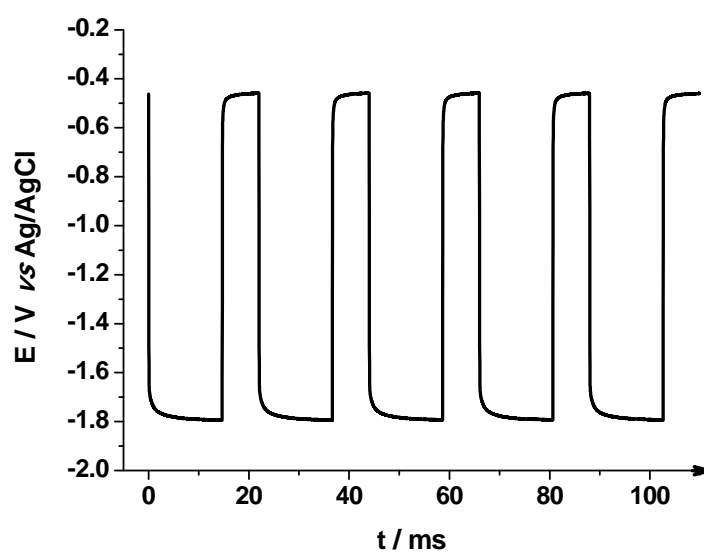


Figura A3 - Transiente E vs t de um electrodepósito de Zn, em substrato de titânio, aplicando o perfil de onda quadrada 1.

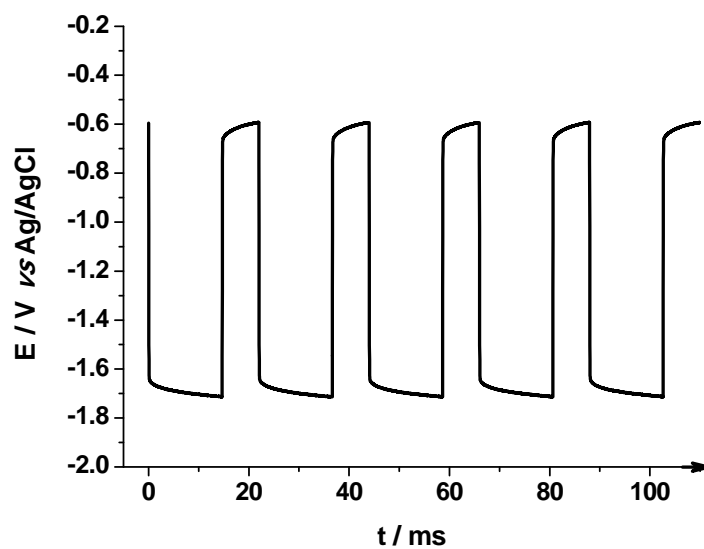


Figura A4 - Transiente E vs t de um electrodepósito de Zn-TiO₂, em substrato de titânio, aplicando o perfil de onda quadrada 1.

Anexo B

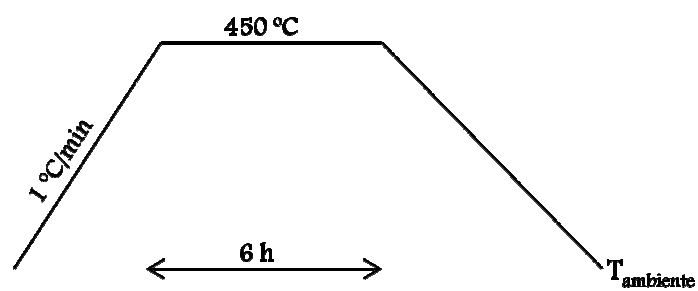


Figura B1 - Perfil de temperatura 1.

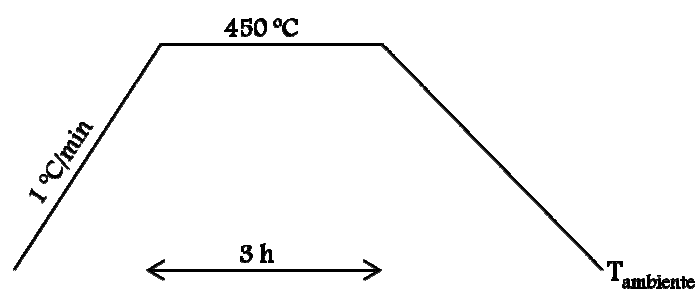


Figura B2 - Perfil de temperatura 2.

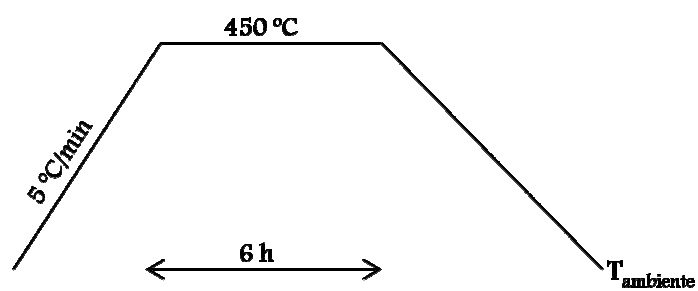


Figura B3 - Perfil de temperatura 3.

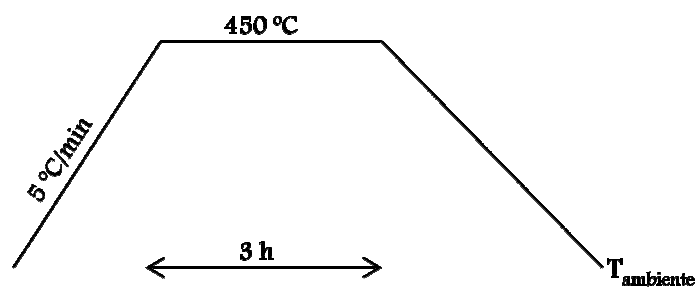


Figura B4 - Perfil de temperatura 4.

Anexo C

Electrodegradação do corante AO7

A – Condições Experimentais

O Ensaio de electrodegradação do corante AO7 foi realizado à temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) numa célula de um compartimento com um volume de solução de 100 mL. A solução electrolítica foi uma solução aquosa de $0.035\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de Na_2SO_4 e 100 ppm de corante AO7. Um electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado com uma área de 0.8 cm^2 foi usado como ânodo e uma folha de Fe com uma área de 1.54 cm^2 como cátodo.

No processo de electrodegradação do corante AO7 foi aplicada uma densidade de corrente de $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 1 h, sob agitação. Para aplicar a corrente correspondente foi necessário utilizar uma fonte de alimentação. O potencial de saída foi medido através de um multímetro. O esquema x mostra a montagem utilizada para o processo de electrodegradação.

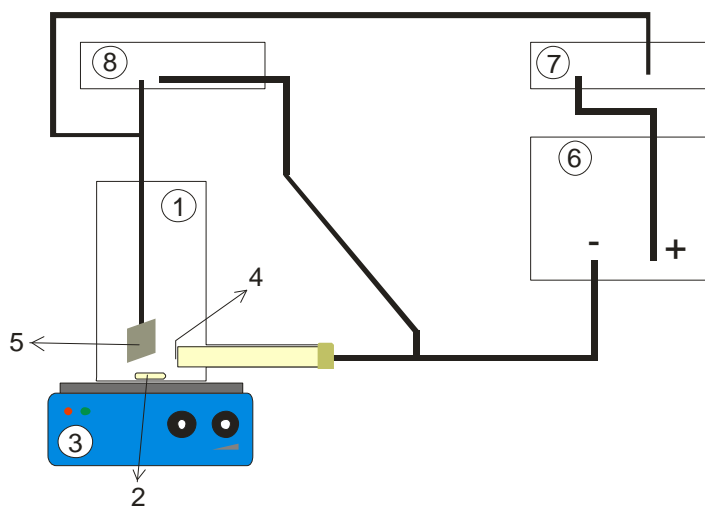


Figura C1 - Esquema da montagem utilizada para o processo de electrodegradação do corante AO7. 1- célula electrolítica; 2- agitador; 3- placa de agitação; 4- ânodo; 5- cátodo; 6- fonte de alimentação; 7- multímetro; 8- multímetro.

A evolução da electrodegradação do corante AO7 foi acompanhada pela técnica de Espectroscopia de UV-Vis, no intervalo de comprimento de onda de 700 a 200 nm.

O electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado, após o ensaio de electrodegradação, foi caracterizado estruturalmente por XRD e morfologicamente por OM e SEM/EDS.

B – Resultados Experimentais

1) Espectroscopia de UV-Vis

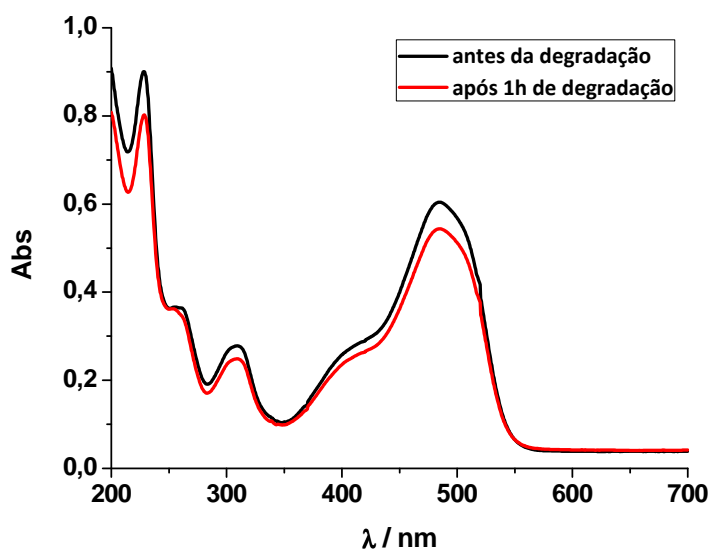


Figura C2 – Evolução dos espectros de UV-Vis com o tempo de degradação para uma solução de 100 ppm de AO7.
Nota: Possível adsorção do corante à superfície do electrodepósito de Zn-TiO₂.

2) Caracterização Estrutural

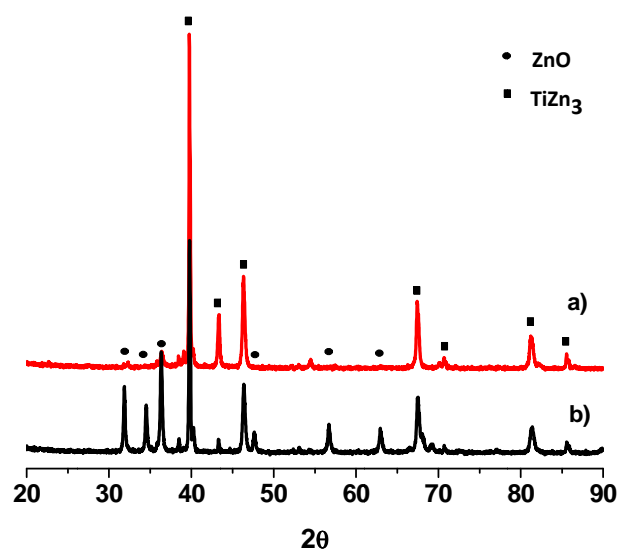
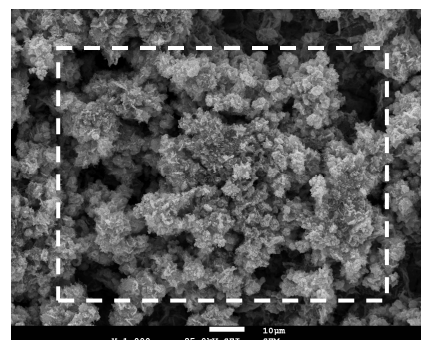


Figura C3 - Difractogramas de um electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado utilizado no ensaio de electrodegradação do corante AO7. a) depois da utilização; b) antes da utilização.

3) Caracterização Morfológica

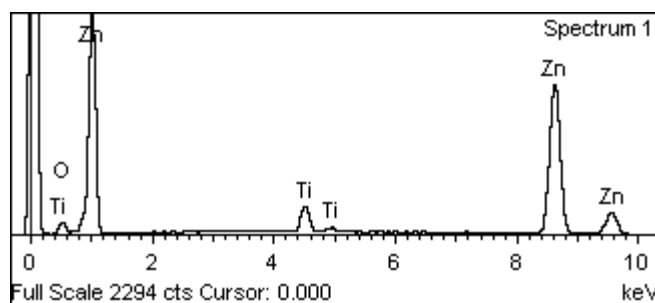


a)



b)

Elementos	Massa %	Atômica %
O K	7.98	25.82
Zn K	87.43	69.23
Ti K	4.58	4.95
Total	100.00	



c)

Figura C4 – a) Imagem de OM, b) imagem de SEM e c) análise de EDS do electrodepósito de Zn-TiO₂ modificado após o ensaio de electrodegradação do AO7.